



**CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF RUTHENIUM FILM FOR CATALYTIC ELECTRODE APPLICATION**

**Patent number:** JP2002161367  
**Publication date:** 2002-06-04  
**Inventor:** WADE CHRISTOPHER P; PAO ELAINE; WANG YAXIN; ZHAO JUN  
**Applicant:** APPLIED MATERIALS INC  
**Classification:**  
- **International:** C23C16/18; H01L21/285  
- **European:** C23C16/18  
**Application number:** JP20010236841 20010803  
**Priority number(s):** US20000632497 20000803

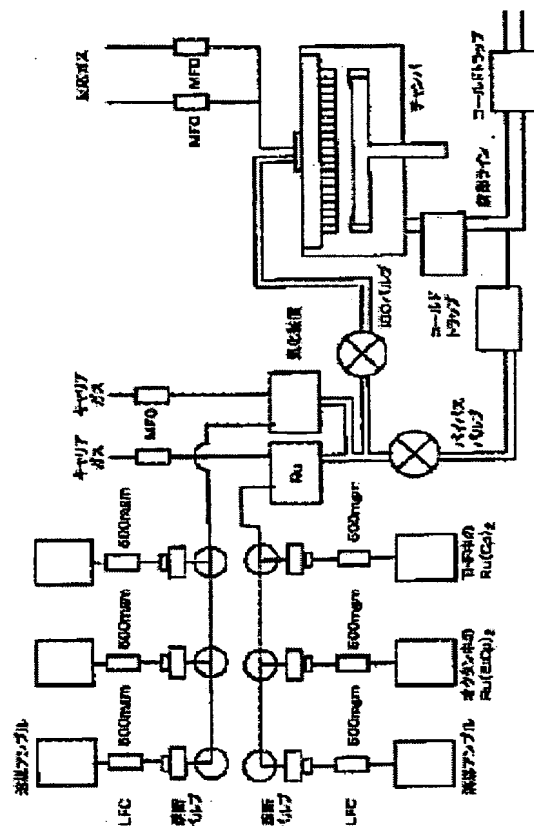
Also published as:

 EP1178131 (A)  
 US6440495 (B)

Report a data error here

**Abstract of JP2002161367**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of depositing a ruthenium film on a substrate via liquid source chemical vapor deposition. **SOLUTION:** The method for depositing the ruthenium film on the substrate via liquid source chemical vapor deposition, comprises the source material which is liquid at room temperature, and utilizing process conditions such that deposition of the ruthenium films occurs at a temperature in the kinetic-limited temperature regime. The method of depositing a thin ruthenium film on the substrate by liquid source chemical vapor deposition, also includes using bis-(ethylcyclopentadienyl) ruthenium, a step of vaporizing the bis-(ethylcyclopentadienyl)ruthenium at a vaporization temperature of about 100-300 deg.C to form a CVD source material gas, a step of providing an oxygen source reactant gas, and a step of forming a thin ruthenium film on a substrate in a reaction chamber, using the CVD source material gas and the oxygen source reactant gas at a substrate temperature of about 100-500 deg.C.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C23C 16/18		C23C 16/18	4K030
H01L 21/285		H01L 21/285	C 4M104
	301		301 Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L 外国語出願 (全93頁)

(21) 出願番号	特願2001-236841 (P 2001-236841)	(71) 出願人	390040660 アプライド マテリアルズ インコーポレ イテッド APPLIED MATERIALS, I NCORPORATED アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9505 4 サンタ クララ パウアーズ アベニ ュー 3050
(22) 出願日	平成13年8月3日(2001.8.3)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)
(31) 優先権主張番号	09/632497		
(32) 優先日	平成12年8月3日(2000.8.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

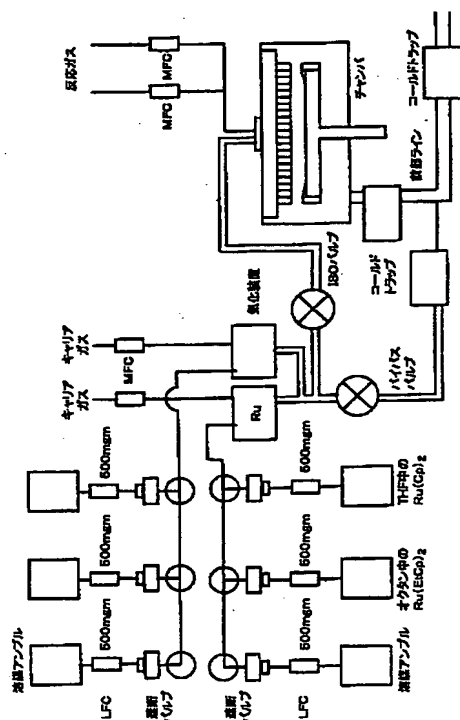
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属電極用のルテニウム膜の化学気相堆積

(57) 【要約】

【課題】 液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム膜を基板に堆積する方法を提供する。

【解決手段】 液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム膜を基板に堆積する方法では、供給源材料が室温で液体であり、ルテニウム膜の堆積が動力学的に限定された温度領域の温度で行われるように処理条件を利用する。更に、液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム薄膜を基板に堆積する方法では、ビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを液体供給源として用い、CVDの供給源材料ガスを形成するためにビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを約100℃～約300℃の蒸発温度で蒸発させるステップと、酸素源反応ガスを提供するステップ、反応チャンバでCVDの供給源材料ガス及び酸素源反応ガスを用いて約100℃～約500℃の基板の温度でルテニウム薄膜を基板に形成するステップとを含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム膜を基板に堆積する方法であって、前記ルテニウム膜が動力学的に限定された温度領域の温度で堆積される処理条件を選択するステップと、ルテニウム薄膜を上記基板に堆積するステップとを含む方法。

【請求項 2】 前記液体供給源が、ビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 上記基板が、熱酸化物、窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、五酸化タンタル、窒化タンタル、タンタル、チタン酸バリウムストロンチウム、ルテニウム酸ストロンチウム、窒化ケイ素、窒化タングステン、チタン酸鉛ジルコニウム、タンタル酸ストロンチウム、ビスマス、ケイ化チタン、二酸化ケイ素から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 前記基板が第 1 の膜すなわちシード層を持つ、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記第 1 の膜すなわちシード層が堆積により形成され、前記堆積は物理気相堆積法及び化学気相堆積法から成る群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記第 1 の膜すなわちシード層が、ルテニウム、イリジウム、白金、窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、五酸化タンタル、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、ケイ化チタンから成る群から選択される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記処理条件が、ルテニウムの蒸発温度が約 100℃～約 300℃であり、基板の温度が約 100℃～約 500℃であることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム薄膜を基板に堆積する方法であって、前記液体供給源はビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムであり、前記方法は、CVD の供給源材料ガスを形成するために前記ビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを約 100℃～約 300℃の蒸発温度で蒸発させるステップと、酸素源反応ガスを提供するステップと、反応チャンバで CVD の供給源材料ガス及び前記酸素源反応ガスを用いてルテニウム薄膜を基板に形成するステップであり、基板の温度は約 100℃～約 500℃であり、前記ルテニウム膜の堆積は動力学的に限定された温度領域で行われる、ステップとを含む方法。

【請求項 9】 上記基板が、熱酸化物、窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、五酸化タンタル、窒化タンタル、タンタル、チタン酸バリウムストロンチウム、ルテニウム酸ストロンチウム、窒化ケイ素、窒化タングステン、チタン酸鉛ジルコニウム、タンタル酸ストロンチウ

ムビスマス、ケイ化チタン、二酸化ケイ素から成る群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 前記基板が第 1 の膜すなわちシード層を持つ、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 前記第 1 の膜すなわちシード層が堆積により形成され、前記堆積は物理気相成長法及び化学気相堆積法から成る群から選択される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】 前記第 1 の膜すなわちシード層が、ルテニウム、イリジウム、白金、窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、五酸化タンタル、酸化ルテニウム、ケイ化チタンから成る群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一般に、集積回路のコンデンサの電極として、金属膜を液体供給源で化学気相堆積させることに関する。特に、金属-絶縁物-金属コンデンサの電極として応用するために、動力学的に限定された温度領域において低温でルテニウム膜を化学気相堆積させるために、ビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを液体供給源の前駆物質として用いる。

## 【0002】

【発明の背景】 金属-絶縁物-金属コンデンサにおいては、ルテニウムは次世代のダイナミック RAM (DRAM) の電極金属として望ましい。次世代の DRAM の技術が発展するにつれ、必要になってくるのは、誘電率の高い材料を用いながら 3 次元のコンデンサを用いることである。コンデンサの最も重要な特徴は、電極膜が薄い場合でも誘電率が高く漏れ電流が少ないことである。膜が DRAM に応用する為の電極として形成される場合、化学気相堆積処理 (CVD) を用いることは有利である。

【0003】 化学気相堆積は、制御された化学反応を利用してウェハに層を作る処理の主要な種類であり、超々大規模集積回路製造の開発において重要な処理である。金属薄膜の化学気相堆積は、複雑な微細構成で良好なステップカバレッジとウェハ間の繰返し性を達成する。しかし、CVD 処理の液体供給源は安定で蒸発特性が良好でなくてはならない。

【0004】 液体供給源の有機金属の前駆物質を薄膜の CVD 形成に用いると、これらのウェハを繰り返し作する方法が提供される。高度な DRAM の電極及び誘電体の為の CVD 前駆物質は従来から固体の化合物であり、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に可溶であるが、溶解度は限定されている。膜の CVD 堆積は高い蒸発温度を要求する可能性があり、蒸発と堆積の後に残留物が残る。バリウム-ストロンチウムチタン酸塩の薄い金属はスパッタされた BST 膜で基板を覆い、CVD 液体供給源材

料として形成されたチタニルビス（ジピバロイルメタナト）titanyl bis (dipivaloymethanto) (TIO (DPM)) 及びチタンテトライソプロポキシド (titanium tetrakisopropoxide) (TTIP) 有機金属の溶液を用いる。

【0005】従来から、ビスー（シクロペンタジエニル）ルテニウム ( $Ru(Cp)_2$ ) がルテニウム薄膜の基板への堆積に用いられる。しかし、この前駆物質は室温で固体であり、これに付随する問題があり、テトラヒドロフランへの溶解度が限定され、堆積率が低く、蒸発後に残留物が残って粒子の形成や処理のドリフトを引き起こして前駆物質の移動を妨げる。更に、ビスー（シクロペンタジエニル）ルテニウムは、事実上全ての処理条件で、動力学的に限定された温度領域において低温で酸化ルテニウム膜を基板に容易に形成する。

【0006】従って、室温で安定した液体である液体供給源をCVDの薄膜堆積のために用いることは有利であり、しかも蒸発や薄膜の堆積の間は酸化に影響されにくい。ルテニウム膜はビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム (bis-(ethylcyclopentadienyl) ruthenium) を用いてケイ素基板に堆積されてきた。しかし、これらのルテニウム膜は段幅が大きく、多くの量の炭素と水素不純物を含有し、結果として、固有抵抗はコンデンサの電極として使用するにはまだ十分小さいとはいえ、固体の前駆物質ビスー（シクロペンタジエニル）ルテニウムを用いて堆積された膜の固有抵抗よりも大きい固有抵抗となっていた。

【0007】ビスー（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウム錯体は、 $Ru(EtCp)_2$  を含み、合成されてルテニウムを含有する膜を生成する処理で用いられてきた。これらの純粋なルテニウム膜は、水素雰囲気中600℃でケイ素基板に堆積されてきた。従って、堆積が行われたのは物質移動に限定された領域においてであった。

【0008】先行技術は、化学気相堆積供給源を用いて純粋なルテニウム薄膜を基板に堆積する効果的な方法に欠けており、化学気相堆積供給源は室温で液体であり堆積温度は動力学的に限定された温度領域である。本発明は本技術のこの長年にわたる要望を実現する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム膜を基板に堆積する方法を提供し、供給源材料が室温で液体であり、また本発明は、ルテニウム膜の堆積が動力学的に限定された温度領域の温度で行われるように処理条件を利用する。

【0010】本発明の他の実施の形態で提供するのは、液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム薄膜を基板に堆積する方法であり、ビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを用い、CVDの供給源材料ガスを形成するためにビスー（エチルシクロペンタジエニル）

ルテニウムを約100℃～約300℃の蒸発温度で蒸発させるステップと、基板の温度が約100℃～約500℃でルテニウム膜の堆積が動力学的に限定された温度領域で行われるように、反応チャンバでCVDの供給源材料ガス及び酸素源反応ガスをを用いるルテニウム薄膜を基板に形成するステップとを含む。

【0011】本発明の他の及び更なる側面、特徴、利点は、開示の目的のための本発明の現在望ましい以下の実施の形態の説明から明白になる。

【0012】

【発明の実施の形態】上述の本発明の特徴、有利な点および目的、並びに明らかになってくる他のものも、実現され詳細に理解できるように、以上に簡単に要約された本発明のより特定の記述は、付加された図面に図示された本発明の特定の実施の形態を参照することにより成される。これらの図面は本明細書の一部をなす。しかし、注意すべきは、付加された図面は本発明の望ましい実施の形態を図示し、従って本発明の範囲を限定すると見なしてはならない点である。

【0013】1つの実施の形態では、本発明は液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム膜を基板に堆積する方法を提供し、供給源材料が室温で液体であり、また本発明は、ルテニウム膜の堆積が動力学的に限定された温度領域の温度で行われるように処理条件を利用する。液体供給源の代表的な例は、ビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムである。基板の代表的な例は、熱酸化物、窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、五酸化タンタル、窒化タンタル、タンタル、チタン酸バリウム、ストロンチウム、酸化ストロンチウム、酸化ルテニウム、窒化ケイ素、窒化タングステン、チタン酸鉛、ジルコニウム (PZT)、タンタル酸ストロンチウム、ビスマス (SBT)、及び二酸化ケイ素である。更に、基板ウェハには第1の膜すなわちシード層が、堆積、例えば物理気相成長法または化学気相堆積法により堆積されている。シード層の代表的な例は、ルテニウム、イリジウム、白金、窒化チタン、チタン-アルミニウム窒化物（窒化チタンアルミニウム）、五酸化タンタル、酸化ルテニウム、ケイ化チタンである。また提供される処理条件は、ルテニウムの蒸発温度が約100℃～約300℃であり、基板の温度が約100℃～約500℃である。

【0014】本発明の別の実施の形態は、液体供給源の化学気相堆積によりルテニウム薄膜を基板に堆積する方法を提供し、ビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを液体供給源として用いる。この方法は、化学気相堆積の供給源材料ガスを形成するためにビスー（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを約100℃～約300℃の蒸発温度で蒸発させるステップ、酸素源反応ガスを提供するステップ、反応チャンバでCVDの供給源材料ガス及び酸素源反応ガスをを用いてルテニウム薄膜を基板に形成するステップ、を含み、基板の温度は約

100℃～約500℃であり、ルテニウム膜の堆積は動力学的に限定された温度領域の温度で行われる。基板の代表的な例は、熱酸化物、窒化チタン、チタン-アルミニウム窒化物、五酸化タンタル、窒化タンタル、タンタル、チタン酸バリウムストロンチウム、酸化ストロンチウム、酸化ルテニウム、窒化ケイ素、窒化タングステン、チタン酸鉛ジルコニウム、タンタル酸ストロンチウムビスマス、二酸化ケイ素である。更に、基板ウェハには第1の膜すなわちシード層が、堆積により堆積され、例えば物理気相成長法または化学気相堆積法により堆積されている。シード層の代表的な例は、ルテニウム、イリジウム、白金、窒化チタン、チタン-アルミニウム窒化物、五酸化タンタル、酸化ルテニウム、ケイ化チタンである。

【0015】本発明を理解する目的のために、以下の定義を与える。ここで特に規定されていない任意の用語は、当該技術における明白かつ通常の意味を持つのが当然である。

【0016】ここで使用されているように、用語「シード層」が意味するものは、望ましい特性を持つために別の層の成長が容易になるよう使用される材料の層であり、望ましい特性は、例えば、核形成密度が高いこと、粗さが低いこと、配向が特定であることなどである。

【0017】ここで使用されているように、用語「動力学的に限定された領域」が意味するものは、堆積温度の範囲であり、化学気相堆積膜の堆積率が基板表面での化学反応の速度論により限定され、堆積率が温度に強く依存することにより一般に特徴づけられる。

【0018】ここで使用されているように、用語「物質移動に限定された領域」が意味するものは、堆積温度の範囲であり、CVDによる膜の堆積率が基板表面への化学反応物質のフラックスにより限定され、堆積率が化学流量に強く依存すること及び堆積温度に依存していないことにより特徴づけられる。

【0019】ルテニウム膜のCVDによる堆積の処理条件は、ルテニウム膜が動力学的に限定された温度領域の中でより低温で形成されるように選択され、従って、酸素含有量が少なく固有抵抗が低い純粋なルテニウム膜が生じる。任意に、基板はシード層を持ち、シード層はCVDによるルテニウム膜の粗さを制御し、基板に対する粘着性を改善し、ステップカバレッジとパターン成形された構造での等角性を改善する。

【0020】最適の堆積条件を決定する際、CVDによるルテニウム膜はあらゆる前駆物質の処理条件の範囲を使用して堆積される。比較される膜の特性は、結晶の配向、W I Wの厚さ均一性、固有抵抗、W I WのR s均一性、表面粗さ、ステップカバレッジ、パターン成形された構造での等角性である。結晶の配向のX線回折法(XRD)分析が明らかにすることは、動力学的に限定された領域の中で前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>が堆積された膜

は、著しく酸化されてRuO<sub>2</sub>となり、同時に同一の領域の中で純粋もしくはオクタン中の1.0MのRu(EtCp)<sub>2</sub>が堆積された膜は、なお著しい量の純粋なルテニウムを含有する、という点である。ウェハ内部の厚さ均一性については、XRF及びメタパルス(MetaPULSE)ツールによる計測学の問題がある。オクタン中のRu(EtCp)<sub>2</sub>及びRu(Cp)<sub>2</sub>は、固有抵抗及びW I WのR s均一性に関して同等である。AFMデータを併用するSEM画像が明らかにすることは、Ru(EtCp)<sub>2</sub>又はRu(Cp)<sub>2</sub>のどちらが堆積されるかに関わらず、CVDによるRu膜の粗さが高い、という点である。

【0021】おおよそ50～60Åの厚さのPVDによるRuシード層の使用により、表面粗さが減少する。ステップカバレッジの結果が明らかにすることは、積極的な構成の等角(conformal)のCVDによるRu膜が、オクタン中のRu(EtCp)<sub>2</sub>、又は純粋な前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>、又は純粋な前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>を用いて成長する点である。前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>及び前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>は共に、アスペクト比(A R)5:1の0.17μmのトレンチに対して、90%のステップカバレッジ(側壁/上面、底面/上面)及び80%の等角性(側壁厚さの変化)を論証する。純粋な前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>は、アスペクト比(A R)6:1の0.15μmのトレンチに対して、約88%の側壁カバレッジ及び約88%の底面カバレッジを論証する。論証できる化学的特性、処理性能、膜特性から、Ru(EtCp)<sub>2</sub>はCVDによるRu処理には優れた前駆物質であり、堆積率の高さ、残留物の少なさ、良好なステップカバレッジ、ウェハ間の繰返し性、動力学的に限定された温度領域での酸化抵抗に基づいている。

【0022】以下の実施例は、本発明の様々な実施の形態を説明するためのものであり、どのようなやり方であれ本発明を限定する意味を持つものではない。

#### 【0023】実施例1

##### 材料

ビスー(シクロペンタジエニル)ルテニウム、Ru(Cp)<sub>2</sub>及びビスー(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、Ru(EtCp)<sub>2</sub>は共に、Advanced Chemical Delivery Systems(ACDS)が製造し供給する。これらの前駆物質は、金属-絶縁物-金属(MIM)コンデンサの電極として応用するようCVDによりRu膜を堆積するために使用される。一般に、CVDによるRu膜が持つ必要のある特性は、ウェハ内部の厚さの非均一性が2%未満(1σ、49pts/9pts、15mmEE)であること、ウェハ間の繰返し性が2%未満(1σ)であること、膜の固有抵抗ρが25μΩ-cm未満であること、シート抵抗の非均一性が10%未満(1σ、49pt

s、5mmE E) であること、ステップカバレッジ及び側壁の等角性が90%より大きいことである。300Å以下の厚さでコンデンサの積み重ねが確実かつ膜が連続しているために、膜は適度に滑らかである必要がある。表1には目標仕様を記載し、共に、現在の処理性能及び

Ru (Et Cp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRuの最善の結果も記載する。

[0024]

[表1]

現在のCVDのRuの結果

	目標	30重量% (1M) のRu (Et Cp) <sub>2</sub>	
		現在の最善の既知の方法	最善の結果
厚さ	300-1000Å	300Å	300Å
堆積率	>100Å/分	>100Å/分	>100Å/分
厚さの均一性			
WIW (9pts, XRF)	<2%, 1σ	3~4%, 1σ	<2%, 1σ*
WTW	<2%, 1σ	約2%, 1σ (ウェハ5枚)	<2%, 1σ**
固有抵抗	25μΩ-cm	22μΩ-cm	<25μΩ-cm
Rsの均一性			
48pts, 3mm e. e.	<10%, 1σ	5%, 1σ	<2%, 1σ
等角性	≥90%	≥90%	≥90%
4:1, 300Åで0.15μm			
ステップカバレッジ	N/A	約90%	約90%
粗さ	TBDの測定	30~50ppmの曇り	30~50ppmの曇り
	PVDのRuシードなし	→PVDのシードが必要	PVDのシードあり
粘着性	デラミネーションなし	デラミネーションなし	テープテスト通過
粒子	<0.2P/cm <sup>2</sup> , >0.16μm	<0.2P/cm <sup>2</sup> , >0.16μm***	<0.2P/cm <sup>2</sup> , >0.16μm
C含有量		TBD	<1%
MIMコンデンサ			
Toxeq	<10Å	TBD	<15Å (純粋なRu (Et Cp) <sub>2</sub> )
J	1Vで1E-8A/cm <sup>2</sup>	TBD	1Vで1E-5A/cm <sup>2</sup>

\*ウェハY0F02603の実施は、ウェハ温度335℃、BKMは320℃ではなく、端部を除かない。

\*\*25枚のウェハにおいて、Ruが180mgm、O<sub>2</sub>が300sccm、8Torr、N<sub>2</sub>が250sccm、ウェハが320℃、厚さが200Å。

\*\*\*650枚のウェハをチャンバで実施した後のS1ウェハにおける粒子テストに限定。

#### [0025] 実施例2

Ru (Cp)<sub>2</sub>及びRu (Et Cp)<sub>2</sub>の物理的特性  
前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>は室温では固体であり、溶媒のテトラヒドロフラン (THF) に溶解され、許容できる最大の溶解度はわずかに0.12Mである。前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>及びRu (Et Cp)<sub>2</sub>の基本特性

(Et Cp)<sub>2</sub>は室温では液体であり、オクタンに濃度1.0Mまで溶解される、もしくは純粋な形で使用される。表2は前駆物質2種の基本特性を比較する。

[0026]

[表2]

前駆物質	25℃での状態	融点	熱重量分析 残留物 (ADC S)	AMAT 気化装置温 度	現在の前駆物質溶 液	コメント
Ru(Cp) <sub>2</sub>	固体	195℃	2.5% (1気圧、O <sub>2</sub> )	220℃	THF中に0.1 M	溶解度が低い ため堆積率が制限され る
Ru(EtCp) <sub>2</sub>	液体	12℃	残留物なし (1気圧、Ar)	260℃	オクタン又は純粋 中に1.0M	

#### [0027] 実施例3

熱重量分析 (TGA) 及び示差走査熱量測定 (DSC)  
熱重量分析 (TGA) と示差走査熱量測定 (DSC) の組み合わせを用いて、前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>及び前駆物質Ru (Et Cp)<sub>2</sub>を排出した (図1A及び図1B)。これらの測定は大気圧で実行される。熱重量分析曲線は、温度の機能として試料の質量を測定する。試料の質量が減少するのは、蒸発、昇華、もしくは分解の間である。熱分解後に残った不揮発性の残留物の質量は、蒸発後に残る残留物の量を示す。前駆物質が残留物を残さない場合、処理には粒子発生や処理のドリフトの可能性が少ない。Ru (Et Cp)<sub>2</sub>が残す残留物はほとんど0重量パーセントである一方、前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>は3重量パーセント未満の残留物を残す。

[0028] 示差走査熱量測定 (DSC) 曲線は、参照材料に対する試料からの熱流の相対的な量を測定する。示差走査熱量測定曲線は、吸熱の遷移及び発熱の遷移が

行われる温度を示す。発熱反応が反応もしくは分解を示す一方、吸熱の挙動は昇華、蒸発もしくは溶解を示す。従って、示差走査熱量測定曲線からは、分解及び昇華が生じる温度範囲が見積もられる。曲線からの情報は、気化装置温度が設定される起点を提供する。Ru (Et Cp)<sub>2</sub>についてはほぼ240℃で広い吸熱ピークが観察される一方、Ru (Cp)<sub>2</sub>は200℃で吸熱反応 (融点) を示す。

[0029] Ru (Et Cp)<sub>2</sub>の溶媒における溶解度は限定されておらず、ストレートの (純粋な) 液体として使用可能、又は高度に濃縮された溶液として単純な有機溶媒と共に使用可能で、単純な有機溶媒は例えば、オクタンやテトラヒドロフランである。この結果、堆積率は、実際は前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>に対するものと限定されてはいない。熱重量分析データが示すのは、Ru (Et Cp)<sub>2</sub>は事実上、潜在的に粒子発生や処理のドリフトをまねく残留物を気化装置や加熱ラインに残さな

いことである。しかも、Ru (EtCp)<sub>2</sub>が室温では液体であるので、前駆物質が液体ラインを通り移動するのを阻止する固体の残留物を残す可能性は低い。

#### 【0030】実施例4

##### ハードウェア及び処理条件

全てのデータは以下の構成(図2)のアプライドマテリアルズ社のRuチャンバにおいて収集されたものである。

【0031】チャンバ: Ru

フェースプレート: 標準

ヒータ: NGK HA-12 (95%)

気化装置: MLDSデュアル気化装置(前駆物質の流れは第2の気化装置を通過しない)

フリット: デュアル、孔径100 μm

先端部: 10milから4milまで先細りし、フリット先端への挿入長さ0.1

アンプルー押し分のガス: 65 psi

処理条件は、特に指定されていない限り、Ru (Cp)<sub>2</sub>とRu (EtCp)<sub>2</sub>の比較に関する。

【0032】Ru (Cp)<sub>2</sub>: (テトラヒドロフラン中0.1M)

ヒータ温度が330℃~350℃、気化装置温度が220℃、リッド/ライナ/ノーズ温度が190℃、Ruの流量が300mgm、O<sub>2</sub>の流量が300sccm、N<sub>2</sub>-B Ruが450sccm、N<sub>2</sub>-B Ptが250sccm(第2の気化装置)、圧力が8 Torr、340℃のPVDによるRuシードでD/Rが約60Å/分  
Ru (EtCp)<sub>2</sub>: (オクタン中1M)

ヒータ温度が330℃~350℃、気化装置温度が260℃、リッド/ライナ/ノーズ温度が260℃、Ruの流量が180mgm、O<sub>2</sub>の流量が300sccm、N<sub>2</sub>-Bが450sccm(第1の気化装置)、N<sub>2</sub>-Bが250sccm(第2の気化装置)、圧力が8 Torr、330℃のPVDによるRuシードでD/Rが約100Å/分

Ru (EtCp)<sub>2</sub>: (純粋)

ヒータ温度が330℃~350℃、気化装置温度が260℃、リッド/ライナ/ノーズ温度が220℃、Ruの流量が50mgm、O<sub>2</sub>の流量が100sccm、N<sub>2</sub>の流量が1300sccm(チャンバへ)、N<sub>2</sub>-Bが450sccm(第1の気化装置のみ)、圧力が2 Torr、330℃のPVDによるRuシードでD/Rが約450Å/分

#### 実施例5

##### 気化装置温度の最適化

アプライドマテリアルズ社のRu CaptivaツールにおけるRu (Cp)<sub>2</sub>とRu (EtCp)<sub>2</sub>の性能を評価するために、気化装置温度の最適化を行った。Ruの堆積率は、気化装置温度と対照してプロットされている(図3A及び図3B)。

【0033】これらの温度の最適化曲線に基づいて、Ru (Cp)<sub>2</sub>を用いる気化装置には220℃の温度を選択し、Ru (EtCp)<sub>2</sub>を用いる気化装置には260℃の温度を選択した。各々の温度で各々の前駆物質についてほぼ最大の堆積率及び優れたウェハ間の繰返し性が得られる。気化装置からチャンバへの加熱ラインは同一の温度である。しかしRu (Cp)<sub>2</sub>については、シャワーヘッド領域において温度250℃で観察されるO<sub>2</sub>との反応のために予防措置として、リッド、ライナ、ノーズの温度は低下して190℃である。

#### 【0034】実施例6

Ru (Cp)<sub>2</sub>: (テトラヒドロフラン中0.1M) 及び Ru (EtCp)<sub>2</sub>: (オクタン中1M) を用いる動力学的調査

堆積温度は前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>及び前駆物質Ru (EtCp)<sub>2</sub>の両方に対し変化し、アレニウスプロット(対数堆積率対1/T)を用いて堆積率の温度依存性を決定する。アレニウスプロットは、反応動力学的の理解とCVD処理の温度感度の決定のために使用される。ステップカバレッジ及び等角性を良好にするためには、CVD処理は動力学的に限定された領域の「ひざ」より下で操作される必要がある。「ひざ」は物質移動に限定された領域と動力学的に限定された領域との間の遷移点として規定される。高い活性化エネルギーは一般に、温度感度が高いために有機金属の(MOCVD)処理の安定には望ましくない。前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>及び前駆物質Ru (EtCp)<sub>2</sub>の両方に対するCVDによるRu処理の温度依存性はそれぞれの基板で変化し、それにより使用される基板全てにアレニウス調査が必要となる。

【0035】アレニウス調査に使用される4枚の基板は、2000Åの熱酸化物、200ÅのCVDによるTiN、200ÅのPVDによるTiN、60ÅのPVDによるRuシード層である。前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>又は前駆物質Ru (EtCp)<sub>2</sub>のどちらかを用いるCVDによるRu処理は、基板に対し影響されやすく、それにより堆積率や膜特性はそれぞれの基板で変化する。最初に、熱酸化物基板を基板に用いたが、粘着性の問題(剥離)、低品質な膜、不満足な外観が観察された。CVDによるRu (Cp)<sub>2</sub>処理については、CVDによるTiN、PVDによるTiN基板では膜の粘着性や外観が改善される。しかし、CVDによるRu (EtCp)<sub>2</sub>については、曇りや表面粗さがTiN基板では非常に高いことが判明した。厚さおよそ60ÅのPVDによるRuシード層の使用で、CVDによるRu (EtCp)<sub>2</sub>の膜の曇りは劇的に改善される。

【0036】図4Aは、PVDによるTiN基板及び熱酸化物基板に堆積されるRu (Cp)<sub>2</sub>の堆積率の温度依存性を示す。このアレニウスプロットのCVDによるRu処理は若干異なる条件を使用する(例えば、圧力2 Torr、O<sub>2</sub>の流量500sccm)。堆積率の依存

性は、熱酸化物及びCVDによるTiNでは同等となった。活性化エネルギーはTiN基板及び熱酸化物基板のRu(Cp)<sub>1</sub>は約2 eV～約4 eVであり、「ひざ」はほぼ300℃になった。

【0037】PVDによるRuシード層におけるRu(Cp)<sub>1</sub>のアレニウスプロットを図4Bに示す。見積もられる活性化エネルギーは約0.7 eVであり、TiNのRu(Cp)<sub>1</sub>の活性化エネルギーより低くおよそ4分の1である。活性化エネルギーが低いと、動力学的に限定された領域における処理の安定性が改善される。膜の固有抵抗の温度依存性も図4Bに線図化する。固有抵抗は、温度が330℃から308℃に減少した時に約20 μΩ-cmから約60 μΩ-cmに増加する。この急激な固有抵抗の増加は、XRD分析で示されるように低温でRuO<sub>2</sub>が形成される為のようである。RuO<sub>2</sub>が選択的に形成される320℃前後に遷移点が出現する。

【0038】PVDによるTiNにおけるRu(EtCp)<sub>1</sub>のアレニウスプロットを図4Cに示し、活性化エネルギーは約5 eVで、Ru(Cp)<sub>1</sub>の活性化エネルギーより高い。曲線と「ひざ」も前駆物質Ru(Cp)<sub>1</sub>より若干高温へとシフトする。高い活性化エネルギーは、或いは前駆物質Ru(EtCp)<sub>1</sub>を用いて達成された前駆物質の高い堆積率により引き起こされたものかもしれない。

【0039】PVDによるRuシード基板における前駆物質Ru(EtCp)<sub>1</sub>のアレニウスプロット及び固有抵抗の依存性を図4Dに示す。曲線は、PVDによるRuシード基板におけるRu(Cp)<sub>1</sub>のアレニウスプロットと相対的に高温にシフトした。観察した温度範囲におけるRu(EtCp)<sub>1</sub>の見積もられる活性化エネルギーは約3 eVであり、PVDによるRuシードのRu(Cp)<sub>1</sub>の活性化エネルギーのおおよそ4倍の高さである。

【0040】堆積温度が低下するにつれ、固有抵抗は漸進的に40 μΩ-cmに増加し、これは前駆物質Ru(Cp)<sub>1</sub>の固有抵抗においては急激な増加が観察されるのと対照的である。この場合、固有抵抗の低下を引き起こす可能性のある幾つかの要因は、粒子サイズが小さ

いこと、膜の厚さが減少すること、最初のRuO<sub>2</sub>がいくらか形成されることである。しかし、動力学的に限定された領域でRu(EtCp)<sub>1</sub>が形成するRuO<sub>2</sub>は、Ru(Cp)<sub>1</sub>が形成するRuO<sub>2</sub>よりも少なく思われる。

【0041】PVDによるRu(Cp)<sub>1</sub>及びPVDによるRu(EtCp)<sub>1</sub>のアレニウス挙動の調査は、双方の処理が基板に影響されやすいことを示す。前駆物質Ru(Cp)<sub>1</sub>及び前駆物質Ru(EtCp)<sub>1</sub>の両方において、PVDによるRuシード層に堆積される際の活性化エネルギーは、TiN及び酸化物等の他の基板に堆積される際の活性化エネルギーよりも低かった。更に、動力学的に限定された領域でのPVDによるRuシード層の堆積率は、TiN、BST、TanOx（後半2つは説明せず）より高い。PVDによるRuにおける低い活性化エネルギーと高い堆積率が強調するのは、PVDによるRuが成長するにはPVDによるRuシード層を基板として用いることが重要だという点である。

【0042】Ru(EtCp)<sub>1</sub>の処理は、Ru(Cp)<sub>1</sub>よりも活性化エネルギーが高く「ひざ」の温度が高い。しかし、低温(T<320℃)では、Ru(Cp)<sub>1</sub>が堆積されたウェハが形成するのは主にRuO<sub>2</sub>の相である。従って、320℃未満では、活性化エネルギーはルテニウムよりも主にRuO<sub>2</sub>の形成により制御され、Ru(EtCp)<sub>1</sub>とRu(Cp)<sub>1</sub>の活性化エネルギーの比較は困難である。

【0043】固有抵抗温度の依存性のプロットは、両方の前駆物質において温度が減少するにつれ固有抵抗が増加することを示す。Ru(Cp)<sub>1</sub>の固有抵抗の方がより劇的に増加する。Ru(Cp)<sub>1</sub>の高い固有抵抗はおそらくRuO<sub>2</sub>の形成によるものであり、RuO<sub>2</sub>の固有抵抗は純粋なRu(7 μΩ-cm)よりも高い(45 μΩ-cm)。

#### 【0044】実施例7

##### ルテニウム膜の特性

CVDルテニウム膜の特性と処理性能を以下の表3に要約する。

【0045】

【表3】



各基板での各処理温度におけるテトラヒドロフラン中のRu(Cp)<sub>2</sub>及びオクタン中のRu(EtCp)<sub>2</sub>に対するCVDのRu膜の特性と処理性能の比較

処理	D/R A/分	WTW 厚さ %1σ	WTW 厚さ %1σ	ρ μΩ-cm	ρ VIN% 1σ5mm	XRD Int. Or d.	曇り (ppm) ／粗さ(A R MS, R最大)	ステップカ バレージ/ 等角性%	データ参照
Ru (Cp) <sub>2</sub> , 340℃ 基板TiN/T hOx	70	1.8%	2~6% メタパルス (MetaPULSE) による	20	31%		97ppm/ 31.4A, 305A (膜470A)	S/T:40 B/T:30 C:60	ウェハ100枚実行 Ru 91108
Ru (Cp) <sub>2</sub> , 340℃ 基板PVDの Ru/Ti/Si	70	N/A	N/A	15	5%	002 101 100	112ppm ／62.2A, 491A (膜710A)	S/T:30 B/T:35 C:60	Q 9K11442
Ru (Cp) <sub>2</sub> , 320℃ 基板TiN	50	10.2%	N/A	N/A				S/T:90 B/T:90 C:80	Ru 91029
Ru (Cp) <sub>2</sub> , 320℃ 基板 PVDの Ru/Ti/Si	80	N/A	N/A	38	20%	101 002 100	230ppm ／59.0A, 492A (膜588A)		Q 9K11438
Ru(EtCp) <sub>2</sub> , 350℃ 基板TiN	160	N/A	N/A	35	80%		730ppm/ 122A, 954A (膜1430A)		91103_5
Ru(EtCp) <sub>2</sub> , 330℃ 基板TiN	10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A		N/A
Ru(EtCp) <sub>2</sub> , 330℃ 基板PVDのRu	120	1.2%	TBD	42	8%	100 002 101	30ppm / 66.3 A, 541A (膜700A)	S/T:90 B/T:90 C:80	ウェハ25枚実行 91119

略記: S/Tは側壁厚さを上面厚さで割ったものである。

B/Tは底面厚さを上面厚さで割ったものである。

Cは等角性であり、テスト構造の側壁の最も薄い部分を側壁の最も厚い部分で割ったものと規定する。

#### 【0046】実施例8

純粋なRu (EtCp)<sub>2</sub>を用いる動力学的調査

純粋な前駆物質Ru (EtCp)<sub>2</sub>を用いると、活性化エネルギーが0.8 eV~0.9 eVに低下する。活性化エネルギーもRuの流量に依存する。PVDのアレニウスプロットを用いると、20mgm、50mgm、80mgmの流量のRuを50ÅのPVDによるRu/2kÅのThOx基板の堆積率について比較する際には、40sccm、160sccm、100sccmの流量のO<sub>2</sub>及び一定流量のN<sub>2</sub>が付随し、これが示すのは、最善の条件になるのはRuの流量が50mgm、活性化エネルギーが0.79 eVの時であるということである

(図(5))。Ruの流量が大きく低温の際の高い活性化エネルギーは、或いはN<sub>2</sub>の流量が不足している為かもしれない。Ruの流量が50mgmの際、温度が最適な335℃に低下するのに伴って均一性は急速に増加する。これらの条件下で、RuのCVDは22μΩ-cmの固有抵抗の銀色のRu膜を発生させる。(図6A)。同一の基板においてRuの流量が20mgmの際、345℃未満で均一性は劇的に増加し、温度感度及び固有抵抗の増加は、結果、335℃未満で依然としてかなり一定のままであり(図6B)、これらの処理条件下で、ヒータの最大~最小の変動は300℃~350℃の設定値では4℃である。

【0047】N<sub>2</sub>の流量が増加すると、50ÅのPVDによるRu/2kÅのThOxの基板においてRu膜の堆積率が増加し、動力学的に限定された領域での活性化エネルギーが低下する(図7)が、これに対してN<sub>2</sub>の流量が高いと物質移動の領域で堆積率が減少する。更に、同一の基板においてN<sub>2</sub>の流量が1300sccmと高くRuの流量が50mgmの場合、低い堆積温度で

20 の固有抵抗が増加する(図8)。一般に、N<sub>2</sub>の流量が増加すると、RuのCVD処理は改善され、安定性が向上し温度依存性が低下する。従って、窒素と酸素の流量及び堆積温度を調和して望ましいRu膜を達成し得る。

#### 【0048】実施例9

Ru (Cp)<sub>2</sub> (テトラヒドロフラン中0.1M) 及びRu (EtCp)<sub>2</sub> (オクタン中1.0M) のX線回折データ

図9Aは、330℃の堆積温度で動力学的に限定された領域においてオクタン中の前駆物質Ru (EtCp)<sub>2</sub>により成長した膜のX線回折線図を示す。この膜には相対的に強いRu (100)の配向、並びにRu (002)とRu (101)のピークがある。RuO<sub>2</sub>にはピークが存在しないが、この膜の固有抵抗は30μΩ-cmより大きく、RBS分析は膜に30±10%の酸素があることを示す。この膜の外観は光沢があり金属的である。320℃では、X線回折パターン(図9B)は、RuO<sub>2</sub>の形成の根拠である微弱なピークRuO<sub>2</sub> (110)及びRuO<sub>2</sub> (002)があることを示すが、主要な相はRuであった。

40 【0049】テトラヒドロフラン中の前駆物質Ru (Cp)<sub>2</sub>により成長したCVDによるRu膜の結晶配向は、Ru (EtCp)<sub>2</sub>により成長した膜とは異なる。図9Cは、340℃で物質移動に限定された領域においてRu (Cp)<sub>2</sub>により成長したCVDによるRuのX線回折パターンを示す。この膜には相対的に強いRu (002)のピーク、並びにRu (101)とRu (100)のピークがある。320℃では、多少のRuO<sub>2</sub>の相がRuの相と混合されている(図9D)。動力学的に限定された領域の295℃において、膜はほぼ完全にRuO<sub>2</sub>である(図9E)。

【0050】Ru(Cp)<sub>2</sub>により成長した膜の酸化の程度は、動力学的に限定された温度領域において、Ru(EtCp)<sub>2</sub>により成長した膜の酸化より大きいと思われる。実際、低温で広い範囲のガス流量や圧力でRu(Cp)<sub>2</sub>を用いて、ほとんど純粋なRuの相で膜を成長させることはありえない。一方、O<sub>2</sub>の流量は前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>を用いて変動し、ほとんど純粋なRuの相又はほとんどRuO<sub>2</sub>の相を形成する。このように、前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>は、等角の膜が堆積可能な低温の条件下での膜のRu/O組成比率の調和において有利である。

【0051】CVDによるRu膜の配向は、PVDによるRuシードが使用されている場合でも基板に依存する。図10は、各々約60ÅのPVDによるRuシード層を持つ2枚の若干異なる基板でRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いたCVDによるRuのX線回折パターンを示す。PVDによるRu層の下には、一方のウェハでは2000Åの熱酸化物があり、他方のウェハでは200ÅのPVDによるTiNがある。熱酸化物上にRuシードを持つ場合のCVDによるRu膜には非常に強いRu(101)のピークがあるが、TiN上にRuシードを持つ場合の膜には弱いRuのピークがあるのみである。この結果は、薄いPVDによるRuシード層が使用された場合でも膜特性においては基板が重要であることを強調する。

#### 【0052】実施例10

##### 純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>により成長したRu膜のX線回折データ

オクタン中の前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>の場合と同様に、純粋な前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>が使用可能で、Ru/O膜の組成比率を調和して、堆積されるRu膜の結晶配向を制御する。最善のRu(002)配向が生ずるのはO<sub>2</sub>の流量が最小の時である。図11は、355℃で50ÅのPVDによるRu/2kÅのThO<sub>x</sub>の基板におけるCVDによるRu配向のO<sub>2</sub>の流量による効果を示す。RuO<sub>2</sub>が形成され始めるのはO<sub>2</sub>の流量が1200sccmの時であり、これはRuO<sub>2</sub>(101)ピーク及び、より小さいRuO<sub>2</sub>ピークの200、110の急激な出現が明示している通りである。

【0053】355℃でCVDによるRu(002)配向のO<sub>2</sub>の流量による効果の検査は、処理条件がRu50mgm、N<sub>2</sub>250sccm、圧力8torrであり、O<sub>2</sub>の流量が1200sccmの時に002ピークの相対的な強度が急激に増加することを再度示す(図12)。付随して固有抵抗が30μΩ-cmより高くなることで示唆されるのは、堆積される膜にRuO<sub>2</sub>が出現することである。O<sub>2</sub>の流量が約900sccm未満では、膜は銀色でRu含有量が高く、RuO<sub>2</sub>含有量とO<sub>2</sub>の流量の増加につれてどんどん褐色/紫色の色相になる。

#### 【0054】実施例11

##### ウェハ内部の膜の厚さ均一性

CVDによるRuのウェハ内部の厚さ均一性のXRFによる測定は、ウェハの中心から端までの変動する背景信号のために限定されていた。補正されていないWIIW厚さ均一性の値はXRFでは一般に10%~15%(1σ)である。ブランク基板(どの部分を測定しても厚さゼロ)のWIIW厚さ均一性も非常に高い。信頼性のあるWIIWの測定を確実にを行うために、ウェハ表面の全ての箇所背景信号をゼロにする必要がある。

【0055】ルドルフメタパルス(Rudolph MetaPULSE)は、ウェハ内部のRuの厚さを測定できる別のツールである。最初のデータはTiN/Si基板で前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>を用い、WIIW厚さ均一性が2%(1σ)と低いことを示す。しかし、このWIIW厚さ均一性の数値とXRF測定が食い違う。或いは、メタパルス(MetaPULSE)測定は、CVDによるRuとTiN層との間の粘着性が不満足であることの影響を受けているかもしれない。60ÅのPVDによるRu/2kÅのSiO<sub>2</sub>上で成長したCVDによるRu膜の第2のセットは、非常に弱い信号を発生させた。この場合、酸化物の厚さは膜の反射率を減少させている可能性がある。メタパルス(MetaPULSE)測定は、厚さ1000Å未満のSiO<sub>2</sub>基板を用いるとこの問題を補正できるであろう。

#### 【0056】実施例12

##### ウェハ内部のシート抵抗均一性

シート抵抗をKLA-Tencor社の4点プローブアナライザにより測定した。ウェハ内部のシート抵抗均一性を、ウェハ中の49点から端を5mm除外して測定した。端を5mm除外するのは、クランプリングから端を3mm除外するPVDによるシード層又は粘着層に対応するためである。WIIWのRs均一性のMRS要求(49pt)は10%(1σ)である。どちらの前駆物質を用いても、CVDによるRu膜はPVDによるRuシード層使用でWIIWのRs均一性を10%(1σ)未満に抑えられる。上記の表3はPVDによるRuシード層の使用によりRs均一性が劇的に改善されることを示す。Ru(Cp)<sub>2</sub>の場合、Rs均一性は30%から5%(1σ)へと減少する。

#### 【0057】実施例13

##### 膜厚さ及び堆積温度へのシート抵抗の依存性

CVDによるRu膜の固有抵抗(ρ)は堆積温度の減少に伴い増加する。典型的なρ対Tのデータが前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>(図4B)及び前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>(図4D)のアレニウスプロットに示されている。傾向は直線的ではないが、その代わりにS字状である。膜の固有抵抗の急激な増加は、物質移動の領域から動力学的に限定された領域への間の遷移だとほぼ見なされる。この固有抵抗の増加は、堆積温度の減少に伴うRu膜に結

合するOの増加の最も起こりそうな結果であった。XRDパターンは低い処理温度でのRuO<sub>2</sub>ピークの出現を立証する。動力学的に限定された温度領域における酸化の程度は、前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>により成長した膜の方がオクタン中の前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>により成長した膜より相対的に大きく、これはRuO<sub>2</sub>ピークの強度が大きく膜の固有抵抗が高いことで明示されている通りである(図9E)。

#### 【0058】実施例14

##### 表面粗さの比較

CVDにより堆積されたRu膜の表面粗さ及び形態は、ウェハ温度及び基板に依存して変化する。PVDによるRuシード層にPVDによるTiNが堆積されるのに加え、CVDによるRu膜がPVDによるTiNに堆積される。ルテニウム膜から得たSEM画像で表面形態を比較する。PVDによるTiNに直接堆積されたCVDによるRu膜は、オクタン中の前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>を用いており、表面は非常に粗い(図13A)。同一の処理条件で、CVDによるRu膜の下に厚さおよそ60ÅのPVDによるRuシード層を用いることで、表面形態を改善した(図13B)。膜は共にオクタン中の前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>を用いてウェハ温度343℃で堆積された。

【0059】前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>の場合、CVDによるRu膜の表面粗さは、PVDによるTiNへの場合の方がPVDによるRuシード層への場合よりも若干よい。図14は、2μm×2μmのAFMのスキャンを示し、PVDによるRuシード層上のCVDによるRuとPVDによるTiN基板上的CVDによるRuとを比較

CVDのRu膜のAFM粗さの値

膜の説明	厚さ(Å)	RMS(Å)	Ra(Å)	Rmax(Å)
1. Ru(EtCp) <sub>2</sub> をPVDのRuシードに堆積、331℃	540Å	66.3Å	51.4Å	540.6Å
2. Ru(EtCp) <sub>2</sub> をPVDのRuシードに堆積、343℃	1430Å	121.9Å	97.5Å	954.4Å
3. Ru(Cp) <sub>2</sub> をPVDのRuシードに堆積、320℃	688Å	69.0Å	46.9Å	491.5Å
4. Ru(Cp) <sub>2</sub> をPVDのRuシードに堆積、343℃	710Å	62.0Å	49.7Å	490.8Å
5. Ru(Cp) <sub>2</sub> をPVDのRuシードに堆積、343℃	470Å	31.4Å	24.9Å	305.0Å

【0063】全体的に、CVDによるRu膜は、Ru(EtCp)<sub>2</sub>とRu(Cp)<sub>2</sub>のどちらを前駆物質に用いて堆積しても、かなり粗く見える。粗さ平均RMS値はどの条件でも膜の全厚さの約10%であった。表面粗さは温度に伴って劇的に変化するようには見えない。しかし、表面形態はウェハ温度の影響を受け、粒子サイズが温度に伴って増加する傾向がある。前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>については、表面粗さは、PVDによるRuシード層を用いることで、PVDによるTiN層に相対的に改善される。反対の傾向は前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>に観察された。

する。膜は共にRu(Cp)<sub>2</sub>と同一の343℃の処理条件を用いて堆積された。PVDによるRuの試料がPVDによるTiNの試料よりもCVDによるRu厚さが50%大きいためにRMS値が直接比較できなくとも、RMSの粗さの値は依然として100%大きかった。

【0060】343℃でPVDによるRuシード層を用いて表面形態を比較すると、Ru(Cp)<sub>2</sub>を堆積した膜は、Ru(EtCp)<sub>2</sub>を堆積した膜よりも滑らかに見える(図13C及び図13D)。ウェハ温度343℃では、両方の前駆物質において処理が物質移動に限定された。表4では、AFMの結果は両方の膜において粗さの値がかなり高いことを示す。RMSの値は、前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>を堆積する場合は1430Åの膜において121.9Å、前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>を堆積する場合は710Åの膜において62Åである。

【0061】図13E及び図13Fは、動力学的に限定された領域の各々の温度で2つの膜を比較する。ウェハ温度320℃では、Ru(Cp)<sub>2</sub>を堆積した膜には、引き上げられた領域と押し下げられた領域があり、2,000倍から10,000倍の低い倍率で検出可能である。この重なった肉眼で見えるパターンは、ウェハ上に可視の曇りをもたらす。図13Fは、Ru(EtCp)<sub>2</sub>を用いて331℃で堆積した膜には、鮮鋭な高いアスペクト比の特徴を持つ小さい粒子があるが重なったパターンはないことを示す。Ru(EtCp)<sub>2</sub>を堆積する場合540Åの膜ではRMS値は66Åである。

#### 【0062】

##### 【表4】

【0064】表面粗さは、CVDによるRu膜の重要な考慮すべき事項ではあるが、実際の粗さ要求は規定されていない。Ru(EtCp)<sub>2</sub>とRu(Cp)<sub>2</sub>のどちらの前駆物質の方が滑らかな膜を生成するのかは明白でない。基板はかなり不定であると思われ、表面粗さ及び形態に影響する。更に、圧力、キャリアガス流量、間隔等の処理パラメータは、表面粗さに影響する可能性がある。

#### 【0065】実施例15

##### ステップカバレッジ

40 Ru(Cp)<sub>2</sub>とオクタン中のRu(EtCp)<sub>2</sub>の前駆

物質性能をステップカバレージと等角性について比較した(図15~図20)。この比較は、a) 堆積温度、b) Ruの前駆物質のタイプ、c) 基板(PVDによるRuシード層対TiN)などである。等角性はテスト構造の側壁の最も薄い部分を側壁の最も厚い部分で割ったものと規定する。ステップカバレージは側壁カバレージ(側壁厚さ/上面厚さ)及び底面カバレージ(底面厚さ/上面厚さ)を指す。厚さ平均をステップカバレージの計算に用いた。

【0066】CVD処理については、優れたステップカバレージと等角性を達成するために動力学的に限定された領域で低温が一般に要求される。図15は2つの異なるウェハ温度、343℃(図15A)と320℃(図15B)でRu(EtCp)<sub>3</sub>を用いてPVDによるTiNに堆積された膜を示す。343℃では、AR5:1で0.17μmの構造のステップカバレージは、側壁では約40%、底面では約30%、この時の等角性は約60%である。SEMの断面画像は、320℃で堆積された膜の方がステップカバレージが優れていることを示し、320℃は動力学的に限定された領域の「ひざ」より下である。320℃での処理のステップカバレージ(側壁及び底面)は約90%であり、アスペクト比(AR)が5:1の際の0.17μmの構造の等角性は約80%である。しかし、大きい形状(0.28μm、AR3:1)の構造のSEMが明らかにするのは、膜には非常に粗く連続的でない領域があることである。

【0067】図16は、Ru(Cp)<sub>2</sub>(図16A)の膜とオクタン中のRu(EtCp)<sub>3</sub>(図16B)の膜について、340℃でPVDによるTiN基板でのステップカバレージを比較した。SEM画像が明らかにするのは、オクタン中のRu(EtCp)<sub>3</sub>の膜は340℃では極めて粗く、小面のある不連続の粒子を持つことである。

【0068】CVDによりRuをPVDによるRuシード層に堆積することで、膜の粗さとステップカバレージは大幅に減少できる。図17は、PVDによるRuシード層がある場合(図17B)とない場合(図17A)のCVDによるRu膜を、オクタン中のRu(EtCp)<sub>3</sub>を用いて比較した。CVDによるRu処理が若干基板に依存する為、PVDによるRuシード層がない膜を340℃で堆積する。しかし、2つの膜はほぼ同等の温度領域で堆積された。PVDによるRuシード層がある場合の方が等角性及びステップカバレージは非常に優れており、表面は滑らかであった。PVDによるRuシード層は、パターン成形された構造でのCVDによるRuの成長においては優れたテンプレート基板である。

【0069】図18は、約60ÅのPVDによるRuシード層に堆積されたCVDによるRu膜のSEMの断面を示す。オクタン中のRu(EtCp)<sub>3</sub>を用いて堆積された膜(図18B)の前駆物質の方が、ステップカバ

レージが非常に優れていることが実証され、特徴サイズが0.15μm、AR6:1で側壁カバレージ及び底面カバレージが約90%である。Ru(Cp)<sub>2</sub>(図18A)膜は、同一の構造で側壁カバレージが50%、底面カバレージが40%を示すのみである。膜の等角性は共に約80%であり、PVDによるRuシード層がない場合に堆積された膜に比べ高い。

【0070】図19は、CVDによるRu膜のSEMの断面を示し、純粋なRu(EtCp)<sub>3</sub>を用い、50ÅのPVDによるRu/2kÅのThO<sub>x</sub>の基板上で355℃で特徴サイズは0.15μm、AR6:1である。Ru膜の等角性はこの条件下で約8%である。上面膜厚さは400Å、側面膜厚さは約350Åであり、側壁カバレージ及び底面カバレージは共に約88%である。

【0071】図20は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ポリSi基板に直接堆積したCVDによるRuのステップカバレージと等角性を示し、PVDによるRuシード層無しで430℃の場合である。CVDによるRuは、PVDによるRuシード層で用いた最善の既知の処理温度の330℃では堆積不可能である。ステップカバレージと等角性は、間隔が狭くアスペクト比が厳しいことを考慮するとかなり優れていた。PVDによるRuシード層無しの場合でも、CVDによるRuの表面は滑らかであった。従って、CVDによるRuは、アスペクト比が非常に高い場合でも、TanOxのMIMの応用例で上面の電極として使用可能である。

【0072】図21のSEM画像が示すのは、CVDによるRu膜はCVDによるBST膜では均一に成長しないことである。CVDによるRuは、ARが1.5:1である0.2μmの広いカップ状の構造の300ÅのBST/PVDによるPtに堆積された。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に堆積する場合と同様に、処理温度を上昇させ340℃とする。SEM写真から、CVDによるRuの成長はBST表面では十分には制御されないように見える。ルテニウムのクリスタリットは大きく、カップ状の構造のウェハ内部及び外部に任意に並んでいるように見える。ルテニウムは側壁に沿って堆積されているように見える領域もあるが、膜は粗いと思われる。

【0073】以上のことを要約すると、等角性及びステップカバレージは低温で改善され、特に動力学的に限定された領域で改善される。低い堆積温度では表面粗さも減少する。Ru(Cp)<sub>2</sub>とRu(EtCp)<sub>3</sub>が生成するCVDによるRu膜は共に、動力学的に限定された温度領域で優れたステップカバレージと等角性を持つ。しかし、堆積率は、同等の温度領域ではRu(EtCp)<sub>3</sub>を用いた方が高く、その結果ウェハのスループットが大きくなる。更に、PVDによるRuシード層を用いることで、Ru(EtCp)<sub>3</sub>を堆積したCVDによるRu膜の表面粗さが減少し、核形成が改善されるように思われる。

## 【0074】実施例16

## 処理条件の繰返し性

前駆物質 Ru (Cp)<sub>2</sub> (図 22A) と前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> (図 22B) 両方のウェハ間の厚さは、2%、1シグマ未満である C&F 目標を満たす。しかし、Ru (EtCp)<sub>2</sub> を実行する場合は処理のドリフトがあり、25枚のウェハの厚さ平均は 10~15 Å 増加する。これはわずか 25枚のウェハの実行なので、厚さが増加するこの傾向が例外的なものかどうかを決定するためには長期の実行が必要である。

## 【0075】実施例17

## 端除外環

CVDによるRu堆積の端除外用のアルミニウムクランプリングは、合計8枚のウェハでBKMのCVDによるRu処理を用いてテストされた。CVDによるRuの端除外は一般的な要求であり、当業者には周知の、クランプリング（締付環）以外の方法で達成される場合がある。クランプリングがウェハの中心に置かれていなかった

	堆積率 (Å/分)	WIW厚さ均一性 (%1σ) 15mm e. e.	膜の固有抵抗 (μΩ-cm)	Rsの均一性 (%1σ) 5mm e. e.	盛り平均 (ppm)
締付環無し	123Å/分	15%*	60	7% (5mm e. e.)	30
締付環有り	118Å/分	13%*	60	30% (5mm e. e.) 13% (15mm e. e.)	30

前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> のデータであり、330℃の際CVDによるRuシード/TiN/Si基板を使用した。  
締付環有りはRu 91117のデータ、締付環無しはRu 91124のデータである。

\*注記: WIW均一性が低いのはXRFの背景信号 (ウェハの中心から端まで) が変化する為である。WIW均一性は一般にメタバリス (試料のセットを両方は測定しない) によると5%1σ未満である。

【0078】クランプリングの最大の影響は、ウェハ内のRs均一性に現れる。クランプリングは端近くのウェハ温度に影響し、従って膜を変質させる場合がある。WIW厚さ均一性も同様である。しかし、WIW均一性の現在のXRF測定は正確ではない。更に、堆積率は若干低く、膜の固有抵抗は若干高い。

## 【0079】実施例18

## 計測学

CVDによるRu厚さ測定の一つの可能な方法は、シート抵抗を4点プローブで測定することである。図24は、シート抵抗が膜厚さに伴いどのように変化するかを示す。膜の固有抵抗がこの厚さ範囲では一定であると仮定すると、図24は本質的には1/厚さ対厚さの曲線である。適切な較正により、膜厚さは測定されたシート抵抗から決定できる。

【0080】CVDによるRu膜のウェハ内部の厚さ均一性は、ウェハの中心から端までで変動するケイ素基板の背景信号が大きいためXRFによる測定が困難である。この問題は適切な較正手順を用いて補正が可能であると同時に、代替の方法はルドルフメタパルス (Metapulse) ツールであり、膜においてレーザーにより誘導された音波パルスを測定して膜厚さを得る。

## 【0081】実施例19

前駆物質 Ru (Cp)<sub>2</sub> 対前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> の

たことに注意する (図23A)。このパターンは8枚のウェハ全てに存在する。センタリング機構はクランプリングをウェハと同心にする。膜端はウェハの上半分になり満足に規定され、ウェハ表面に良好に接触することを示唆する (図23B)。端除外は主にノッチの対向側であり、おおよそウェハの上半分のみに広がり、光学顕微鏡の膜端の観察が示す通りである (図23C)。1番目のウェハでさえ、ウェハの上半分のクランプリングの下に粒子が観察される (図23D)。粒子の数は数枚のウェハを実行した後に減少する。

【0076】CVDによるRu処理におけるクランプリングの効果は、以下の表5に明らかになっている。クランプリングは堆積開始前の60秒間ウェハに接触する可能性がある。ヒータとシャワーヘッド間の間隔は400milであった。

## 【0077】

## 【表5】

## 要約

前駆物質 Ru (Cp)<sub>2</sub> の溶解度は限定され (THFに 0.12M)、CVD堆積率を限定する。343℃の処理で Ru (Cp)<sub>2</sub> を用いる現在の堆積率は、物質移動に限定された領域で約70 Å/分である。対照的に、前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> は、室温では液体であり現在はオクタン中で1Mが使用され、現在の堆積率は物質移動に限定された領域で300 Å/分より高く、BKM処理では動力学的に限定された領域で100 Å/分より高い。

【0082】TGA曲線の残留物は、Ru (EtCp)<sub>2</sub> ではゼロであるが、Ru (Cp)<sub>2</sub> では約2%である。測定可能な残留物が望ましくないのは、残留物が粒子及び/又は処理のドリフトをもたらすからである。

【0083】前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用いたPVDによるRuシード層がある場合のステップカバレッジは、BKM処理ではほぼ90%である。TanOx基板で Ru (EtCp)<sub>2</sub> を上面の電極応用例に用いた場合のステップカバレッジは、ARが10:1より高い場合に優秀な充填能力を持つ。

【0084】Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用いた場合のウェハ間厚さの繰返し性は、2%、1σ未満であるMRSアルファ出口 (alpha exit) 要求を満たす。

【0085】Ru (Cp)<sub>2</sub> と比較すると、Ru (Et

Cp)<sub>2</sub>はO/Ru膜の比率の調和に関し処理の可能性が広い。Ru(EtCp)<sub>2</sub>は、低温でのMOCVDによるRu堆積中の酸化に影響されにくい。膜の固有抵抗が低く酸素の少ないRu膜は、動力学的に限定された温度領域で特定の処理条件を使用して形成可能である。処理パラメータを変化させることにより、例えば、O<sub>2</sub>の流量を高くすると、Ru(EtCp)<sub>2</sub>で固有抵抗の高いRuO<sub>2</sub>膜も形成可能である。このことはRu(Cp)<sub>2</sub>と対照的であり、Ru(Cp)<sub>2</sub>は動力学的に限定された領域でほとんど全ての処理条件において固有抵抗

Ru膜形成の処理パラメータ範囲

処理パラメータ	範囲
搬送ガス	アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオン、クリプトン、酸素
Ruの前駆物質の気化装置内の搬送ガス流量	100~1000sccm (sccm=標準立方センチメートル毎分)
ガス押し出し圧力	20~200psi
酸素流量	100~3000sccm
窒素流量 (チャンバ内)	100~3000sccm
Ru前駆物質	Ru(Cp) <sub>2</sub> 、Ru(EtCp) <sub>2</sub> 、Ru(iPrCp) <sub>2</sub> 、 Ru(MeCp) <sub>2</sub> 、Ru(thd) <sub>3</sub> 、Ru(OD) <sub>2</sub> 、 Me=メチル、iPr=イソプロピル、Cp=シクロペンタジエニル (cyclopentadienyl)、 Et=エチル、thd=テトラメチルヘプタンジオネート、 OD=オクタジオネート
Ru濃度	0.01M~ストレート (純粋)
溶剤 (純粋又はそれらの混合物)	10. アルカン (例えばオクタン、ヘプタン、デカン、ヘキサン等) 11. 芳香族炭化水素 (ベンゼン、トルエン、キシレン等) 12. エーテル (ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等) 13. 環状エーテル (テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等)
溶剤の添加剤	安定剤/合成剤、例えば、EDTA、エチレンジアミン、 ペンタメチルジエチレントリアミンなど
Ru流量	10~500mg/分
Ru気化装置温度	100~300℃
ジャケット/リッド温度	100~300℃
フィードスルー温度	100~300℃
基板支持部材温度	150~600℃
基板温度	100~500℃
シャワーヘッド/基板支持部材の間隔	100~800mil
チャンバ圧力	0.1~100torr

【0087】

30 【表7】

Ru膜形成のパラメータ例

処理パラメータ	範囲
搬送ガス	酸素
Ru前駆物質の気化装置内の搬送ガス流量	450sccm
ガス押し出し圧力	80psi
酸素流量	300sccm
窒素流量	250sccm (チャンバ内)
Ru前駆物質	Ru(EtCp) <sub>2</sub>
Ru濃度	オクタン中に1M (濃度で29%)
Ru流量	180mg/分
Ru気化装置温度	260℃
ジャケット/リッド温度	260℃
フィードスルー温度	260℃
基板支持部材温度	345℃
基板温度	340℃
シャワーヘッド/基板支持部材の間隔	350mil
チャンバ圧力	8torr

【0088】本明細書で言及したあらゆる発明や刊行物は、本発明が関係する技術の当業者のレベルを示す。これらの発明や刊行物は、参照して本願明細書に組み入れる。

【0089】当業者が容易に正当に評価するのは、本発明が上述の目的を実行し上述の結果と利点を得よう適切に適合される点であり、並びに本発明に固有のものも同様である。当業者に明白なのは、本発明の精神と範囲から外れることなく、本発明を実施する際に様々な修正

の高いRuO<sub>2</sub>膜を形成する傾向が大きい。Ru(EtCp)<sub>2</sub>を前駆物質として用いた場合のCVDによるRu膜堆積の要約については、表1を参照する。表6は、有機金属化学気相堆積(MOCVD)でRu(EtCp)<sub>2</sub>を前駆物質として用いた場合のRu膜形成の処理パラメータ範囲の要約を提供し、表7はRu膜を最適に堆積する特定の処理パラメータを提供する。

【0086】

【表6】

と変形が可能な点である。本発明の変更及び他の用途は当業者が想起することであり、特許請求の範囲で規定される本発明の精神に包含されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1A】前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>の熱重量分析と示差走査熱量測定データのデータである。

【図1B】前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>の熱重量分析と示差走査熱量測定データのデータである。

【図2】ルテニウム膜の化学気相堆積に使用するMLD

Sデュアル気化装置のRuチャンバの概略図である。化学気相堆積のルテニウム堆積では、気化装置を1つのみ使用する。

【図3A】前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>の気化装置温度の最適化曲線を示す。

【図3B】オクタン中の前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>の気化装置温度の最適化曲線を示す。

【図4A】200ÅのCVDによるTiN及び2000Åの熱酸化物において、前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理のアレニウスプロットを示す。

【図4B】60ÅのPVDによるRuシード層において、前駆物質Ru(Cp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理のアレニウスプロットを示す。

【図4C】200ÅのPVDによるTiNにおいて、オクタン中の前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理のアレニウスプロットを示す。

【図4D】60ÅのPVDによるRuシード層において、オクタン中の前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理のアレニウスプロットを示す。

【図5】Ruの流量及びO<sub>2</sub>の流量が異なり、N<sub>2</sub>は一定流量1300sccmである場合に、50ÅのPVDによるRuシード層/2kÅのThOx基板において、純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理のアレニウスプロットを示す。活性化エネルギーも示す。搬送N<sub>2</sub>は450sccmである。

【図6A】Ruの流量が50mgmでO<sub>2</sub>の流量が100sccmの場合に、50ÅのPVDによるRuシード層/2kÅのThOx基板において、純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理の堆積率及び抵抗均一性のアレニウスプロットを示す。

【図6B】Ruの流量が20mgmでO<sub>2</sub>の流量が40sccmの場合に、50ÅのPVDによるRuシード層/2kÅのThOx基板において、純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理の堆積率及び抵抗均一性のアレニウスプロットを示す。N<sub>2</sub>の流量は1300sccm、搬送N<sub>2</sub>の流量は450sccmである。

【図7】N<sub>2</sub>の流量が250sccm、1300sccmの場合に、50ÅのPVDによるRuシード層/2kÅのThOx基板において、純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理の堆積率のアレニウスプロットを示す。Ruの流量は50mgm、搬送N<sub>2</sub>の流量は450sccmである。

【図8】N<sub>2</sub>の流量が多く1300sccmの場合に、50ÅのPVDによるRuシード層/2kÅのThOx基板において、純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu処理の堆積率及び固有抵抗のアレニウスプロットを示す。Ruの流量は50mgm、O<sub>2</sub>の流量は100sccm、搬送N<sub>2</sub>の流量は450sccmである。

【図9A】330℃の堆積温度、60Åの物理気相成長によるRu/2000ÅのSiO<sub>2</sub>の基板、厚さ600ÅのRuにおいて、オクタン中のRu(EtCp)<sub>2</sub>により成長した化学気相堆積によるRu膜のX線回折(XRD)パターンを示す。

【図9B】320℃の堆積温度、60ÅのPVDによるRu/2000ÅのSiO<sub>2</sub>の基板、厚さ280ÅのRuにおいて、オクタン中のRu(EtCp)<sub>2</sub>により成長した化学気相堆積によるRu膜のX線回折(XRD)パターンを示す。

【図9C】340℃の堆積温度、60ÅのPVDによるRu/200ÅのPVDによるTiNの基板、厚さ800ÅのRuにおいて、テトラヒドロフラン中のRu(Cp)<sub>2</sub>により成長した化学気相堆積によるRu膜のX線回折(XRD)パターンを示す。

【図9D】320℃の堆積温度、60ÅのPVDによるRu/200ÅのPVDによるTiNの基板、厚さ650ÅのRuにおいて、テトラヒドロフラン中のRu(Cp)<sub>2</sub>により成長した化学気相堆積によるRu膜のX線回折(XRD)パターンを示す。

【図9E】動力学的に限定された領域の295℃の堆積温度、60ÅのPVDによるRu/200ÅのPVDによるTiNの基板、厚さ500ÅのRuにおいて、テトラヒドロフラン中のRu(Cp)<sub>2</sub>により成長した化学気相堆積によるRu膜のX線回折(XRD)パターンを示す。

【図10】2000Åの熱酸化物上のPVDによるRuシード基板、200ÅのPVDによるTiN上のPVDによるRuシード基板において、オクタン中のRu(EtCp)<sub>2</sub>により成長した化学気相堆積によるRu膜のX線回折(XRD)パターンを示す。

【図11】50ÅのPVDによるRuシード層/2kÅのThOxの基板において、純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu配向のO<sub>2</sub>の流量による効果を示す。温度は355℃、N<sub>2</sub>の流量は250sccm、搬送N<sub>2</sub>の流量は450sccmである。

【図12】50ÅのPVDによるRuシード層/2kÅのThOxの基板において、純粋なRu(EtCp)<sub>2</sub>を用いるCVDによるRu配向及び固有抵抗のO<sub>2</sub>の流量による効果を示す。処理条件は温度355℃、N<sub>2</sub>250sccm、搬送N<sub>2</sub>450sccm、8torrである。

【図13A】343℃で200ÅのPVDによるTiNにおける、前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>の表面粗さを比較するCVDによるRu膜のSEM画像を示す。

【図13B】343℃でPVDによるRuシード/2000Åの酸化物における、前駆物質Ru(EtCp)<sub>2</sub>の表面粗さを比較するCVDによるRu膜のSEM画像を示す。

【図13C】343℃でPVDによるRuシード/20

0 Å の PVD による TiN における、前駆物質 Ru (Cp)<sub>2</sub> の表面粗さを比較する CVD による Ru 膜の SEM 画像を示す。

【図 13D】343℃ で PVD による Ru シード / 2000 Å の酸化物における、前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> の表面粗さを比較する CVD による Ru 膜の SEM 画像を示す。

【図 13E】320℃ で PVD による Ru シード / 200 Å の PVD による TiN における、前駆物質 Ru (Cp)<sub>2</sub> の表面粗さを比較する CVD による Ru 膜の SEM 画像を示す。

【図 13F】331℃ で PVD による Ru シード / 2000 Å の酸化物における、前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> の表面粗さを比較する CVD による Ru 膜の SEM 画像を示す。

【図 14】343℃ で Ru (Cp)<sub>2</sub> を用いて、PVD による Ru シード / 200 Å の PVD による TiN 上及び PVD による TiN 上に堆積された CVD による Ru 膜の 2 μm × 2 μm の AFM のスキャンを示す。

【図 15A】温度 343℃ で Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用いて 200 Å の PVD による TiN 層に堆積された膜のステップカバレッジは底面 / 上面比が約 30 %、側壁 / 上面比が約 40 %、等角性は約 60 %であることを示す。

【図 15B】図 15A と異なる温度 320℃ で Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用いて 200 Å の PVD による TiN 層に堆積された膜のステップカバレッジは底面 / 上面比は約 90 %、側壁 / 上面比は約 90 %、等角性は約 80 %であることを示し、温度 343℃ の図 15A とステップカバレッジを比較する。

【図 15C】大きい形状の粗さの問題を明らかにする図である。

【図 16A】Ru (Cp)<sub>2</sub> を用い、340℃、0.17 μm、AR 5 : 1 の場合の、200 Å の PVD による TiN 層でのステップカバレッジを示し、底面 / 上面比は約 35 %、側壁 / 上面比は約 30 %、等角性は約 60 %である。

【図 16B】オクタン中の Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用い、340℃、0.17 μm、AR 5 : 1 の場合の、200 Å の PVD による TiN 層におけるステップカバレッジを示し、Ru (Cp)<sub>2</sub> を用いた図 16A と比較する。

【図 17A】オクタン中の前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用い、60 Å の PVD による Ru シード層がない場合のステップカバレッジを示し、底面 / 上面比は約 30 %、側壁 / 上面比は約 30 %、等角性は約 50 %である。

【図 17B】オクタン中の前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用い、60 Å の PVD による Ru シード層がある場合のステップカバレッジを示し、底面 / 上面比は約 90 %、側壁 / 上面比は約 90 %、等角性は約 80 %であり、PVD による Ru シード層がない場合の図 17A と

比較した。堆積温度を図 17A と図 17B で若干変更したのは CVD による Ru 処理が基板に依存するためである。

【図 18A】Ru (Cp)<sub>2</sub> を用い、60 Å の PVD による Ru シード層におけるステップカバレッジを示し、底面 / 上面比は約 40 %、側壁 / 上面比は約 50 %、等角性は約 80 %である。

【図 18B】オクタン中の前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用い、60 Å の PVD による Ru シード層におけるステップカバレッジを示し、底面 / 上面比は約 90 %、側壁 / 上面比は約 90 %、等角性は約 80 %であり、Ru (Cp)<sub>2</sub> を用いた場合の図 18A と比較した。

【図 19】純粋な Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用いる化学気相堆積による Ru 膜のステップカバレッジを示し、50 Å の PVD による Ru / 2 k Å の ThO<sub>x</sub> の基板上で 355℃ でトレンチは 0.15 μm、AR 6 : 1 である。Ru 膜の等角性はこの条件下で約 8 %である。上面膜厚さは 400 Å、側面膜厚さは約 350 Å であり、底面カバレッジは約 88 %、側壁カバレッジは約 88 %である。

【図 20A】上面の電極応用例を示す。CVD による Ru の堆積を、80 Å の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 1500 Å のポリ Si 基板にオクタン中の前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> を 430℃ で行った。CVD による Ru の厚さは 1500 Å である。0.1 μm、AR 16 : 1、底面 / 上面比は約 10 %、側壁 / 上面比は約 10 %、等角性は約 40 %である。

【図 20B】上面の電極応用例を示す。CVD による Ru の堆積を、80 Å の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 1500 Å のポリ Si 基板にオクタン中の前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> を 430℃ で行った。CVD による Ru の厚さは 1500 Å である。0.05 μm、AR 20 : 1、底面 / 上面比は約 N/A、側壁 / 上面比は約 5 %、等角性は約 25 %である。

【図 21A】パターン形成されたカップ状の構造の CVD による BST / PVD による Pt に堆積された CVD による Ru 膜の SEM 画像を示す。

【図 21B】パターン形成されたカップ状の構造の CVD による BST / PVD による Pt に堆積された CVD による Ru 膜の SEM 画像を示す。

【図 21C】パターン形成されたカップ状の構造の CVD による BST / PVD による Pt に堆積された CVD による Ru 膜の SEM 画像を示す。

【図 22A】前駆物質 Ru (Cp)<sub>2</sub> の処理の繰返し性を示す。Ru (Cp)<sub>2</sub> を用いて実行した 100 枚のウェハについて繰返し性を線図化した。ウェハ温度は 343℃、基板は 200 Å の PVD による TiN / Si である。

【図 22B】オクタン中の前駆物質 Ru (EtCp)<sub>2</sub> の処理の繰返し性を示す。Ru (EtCp)<sub>2</sub> を用いて実行した 25 枚のウェハについて繰返し性を線図化した。

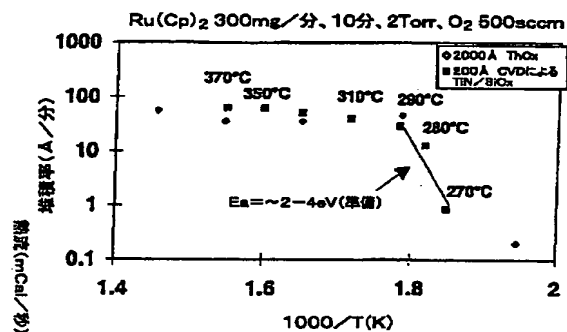
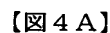


30

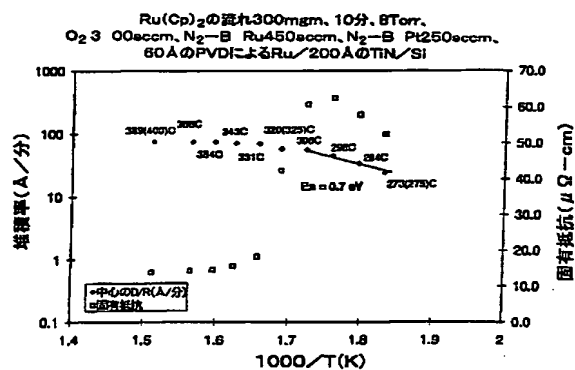
【図 23C】CVD による Ru 堆積中の端除外用のアルミニウムクランプリングを用いた場合の効果のうち、クランプリングが位置付けされたウェハ端の断面の SEM を示す。

【図23D】CVDによるRu堆積中の端除外用のアルミニウムクランプリングを用いた場合の効果のうち、クランプリングの下ウェハ端における粒子の存在を示す。

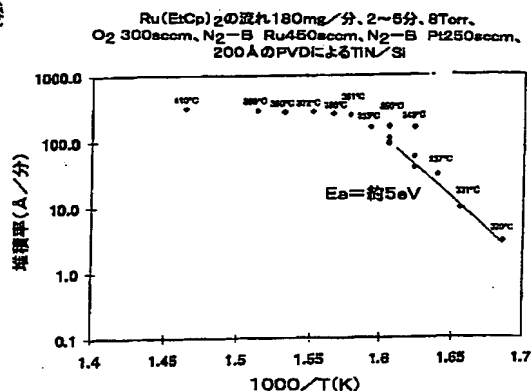
【図 1 A】



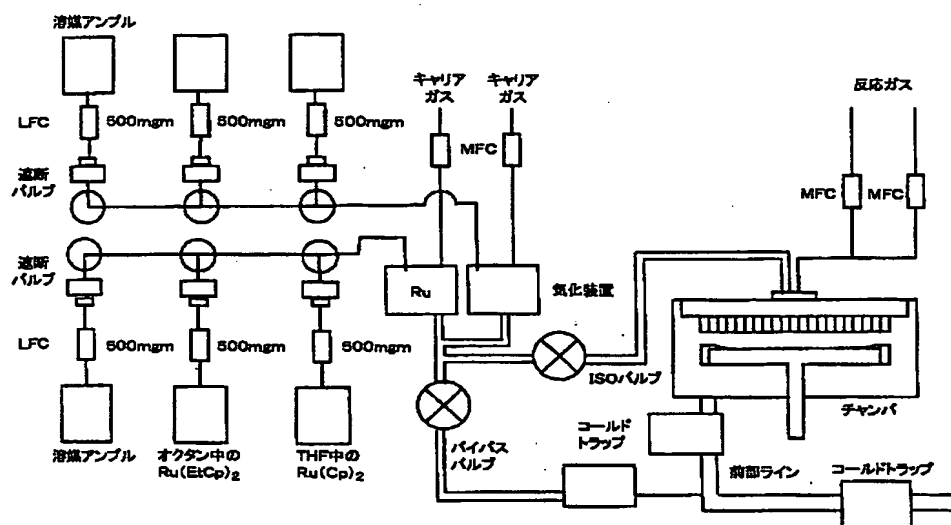
【図 4 B】



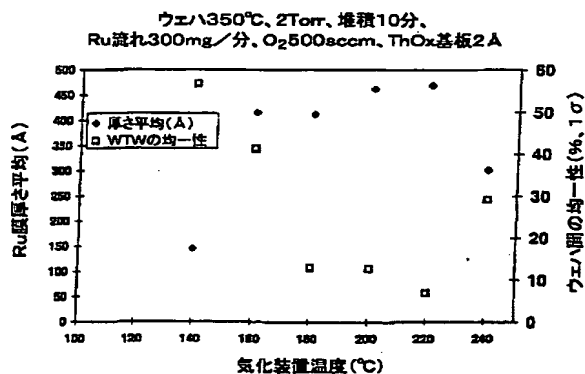
【図 4 C】



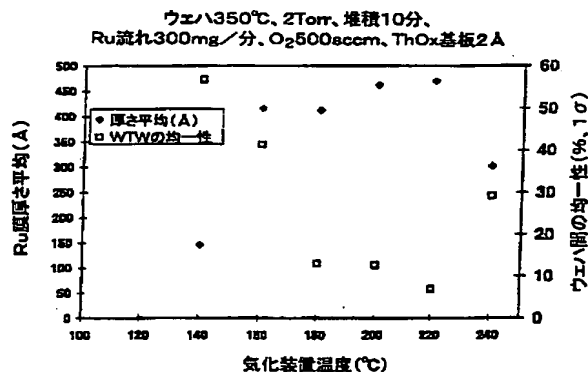
【図2】



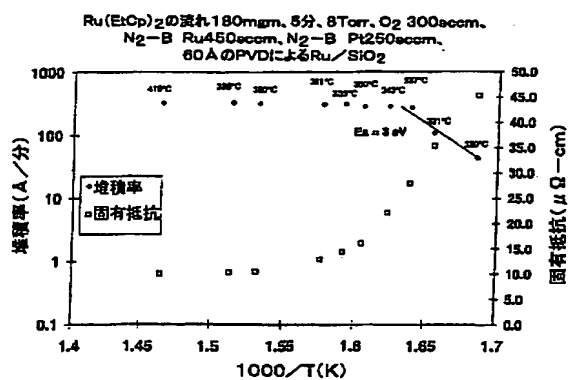
【図3A】



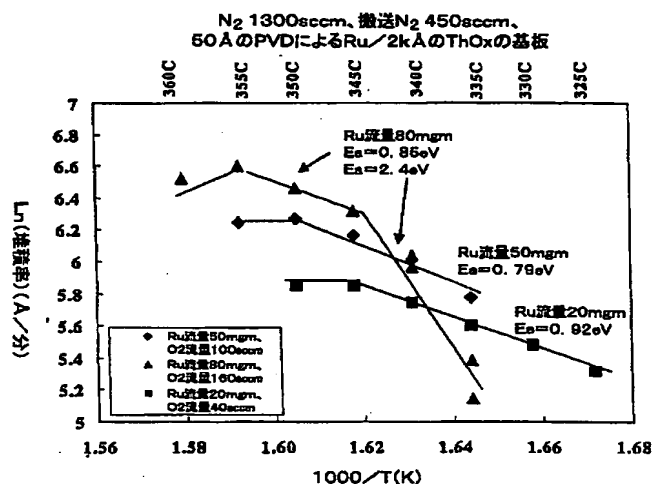
【図3B】



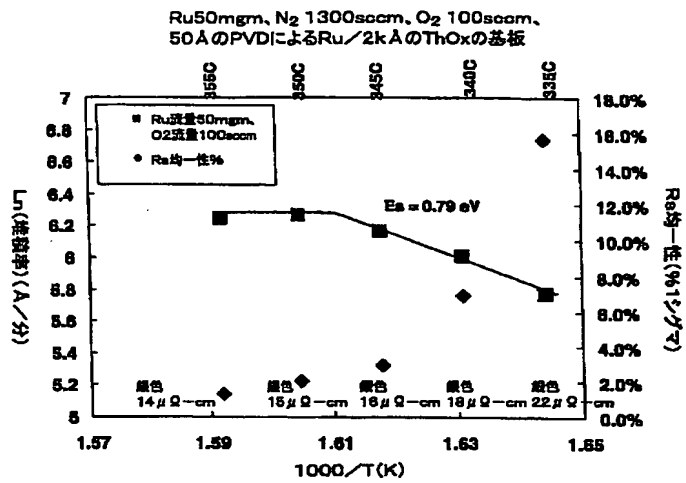
【図4D】



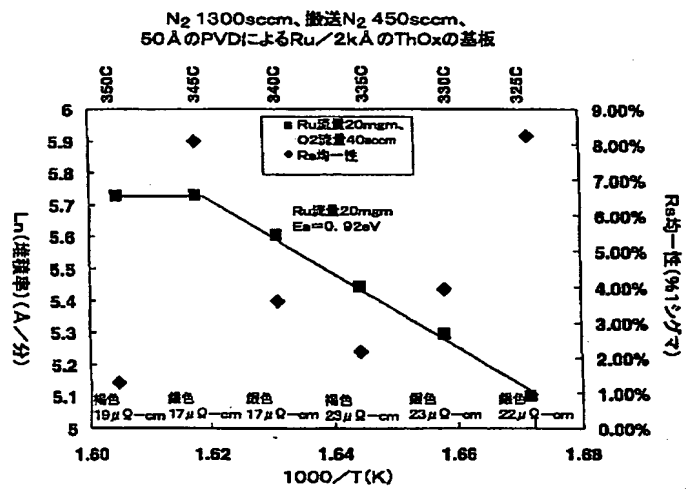
【図5】



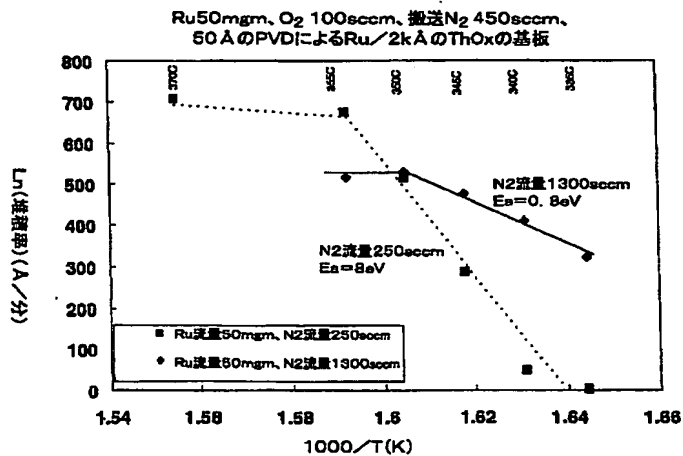
【図 6 A】



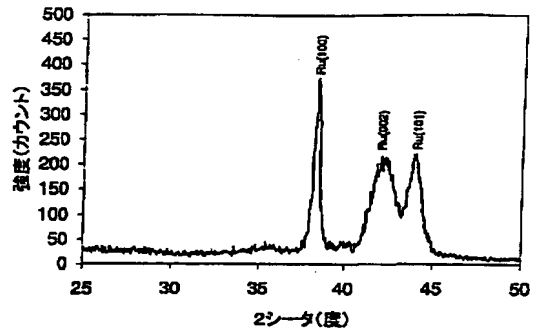
【図 6 B】



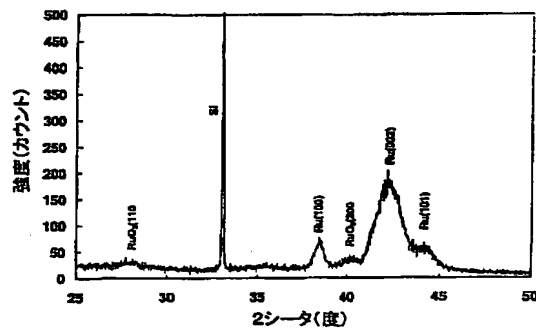
【図 7】



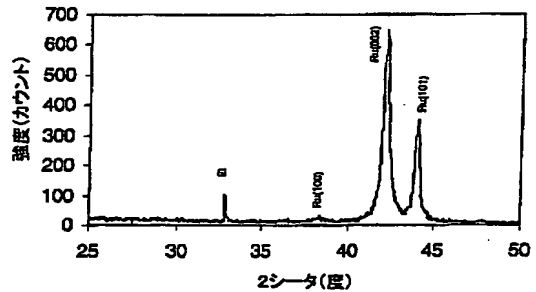
【図 9 A】



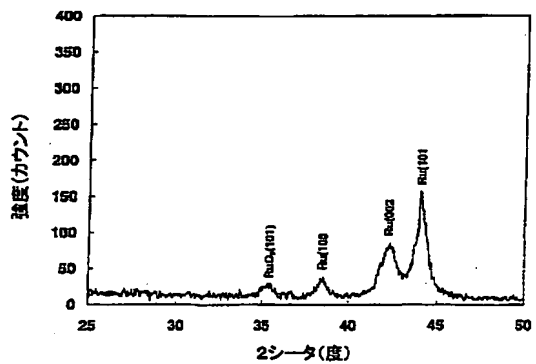
【図 9 B】



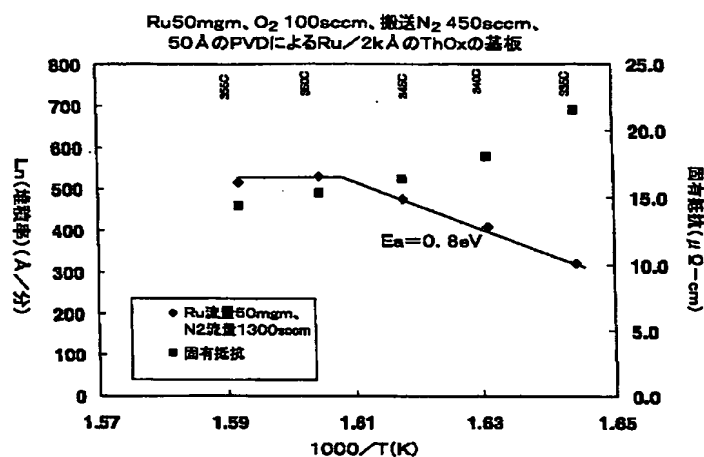
【図 9 C】



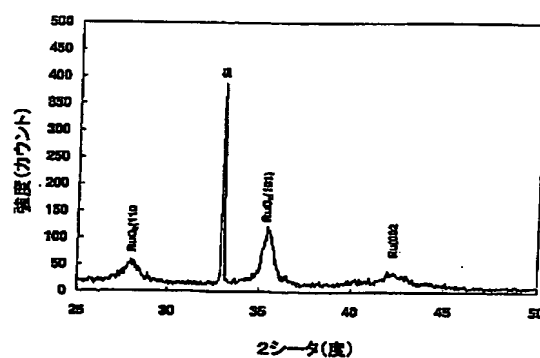
【図 9 D】



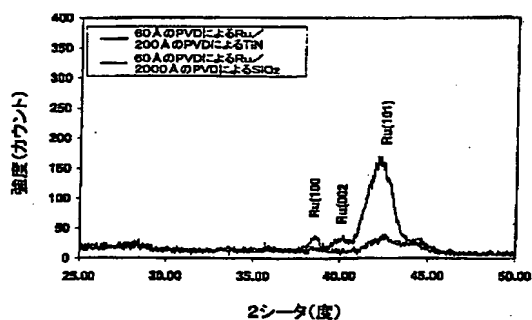
【図 8】



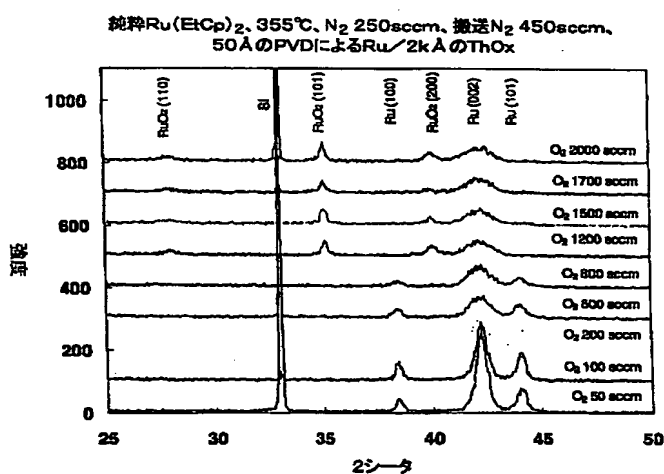
【図 9 E】



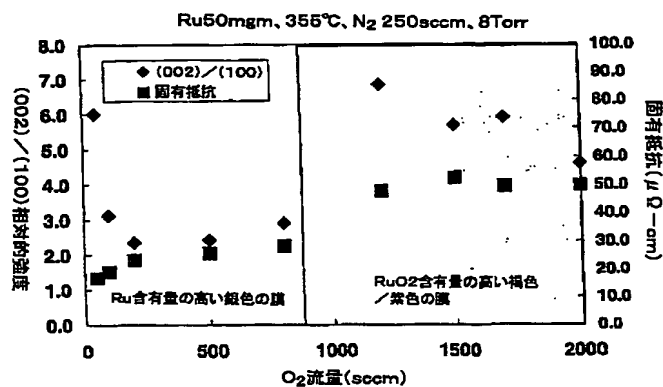
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【図 13 A】

Ru(EtCp)<sub>2</sub>のPVDによるRuシード層がある場合と無い場合  
ウェハT=343°C  
PVDによるTiNへの場合



【図 13 B】

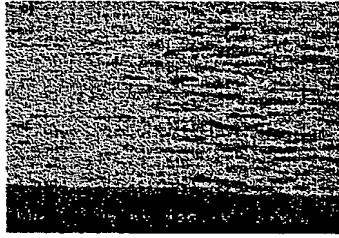
【図 13 C】

【図 13 D】

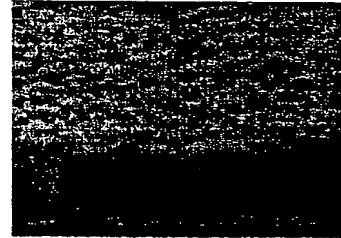
$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  の PVD による Ru シード層が有る場合と無い場合  
ウェハ T = 343°C  
PVD による Ru シード層への場合



$\text{Ru}(\text{Cp})_2$  対  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  の PVD による Ru シード層が有る場合  
物質移動の領域  
ウェハ T = 343°C



$\text{Ru}(\text{Cp})_2$  対  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  の PVD による Ru シード層が有る場合  
物質移動の領域  
ウェハ T = 343°C



【図 13 E】

【図 13 F】

【図 15 A】

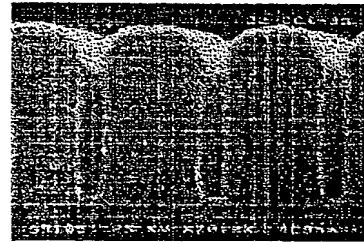
$\text{Ru}(\text{Cp})_2$  対  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  の PVD による Ru シード層が有る場合  
動学的に限定された領域  
ウェハ T = 320°C



$\text{Ru}(\text{Cp})_2$  対  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  の PVD による Ru シード層が有る場合  
動学的に限定された領域  
ウェハ T = 331°C



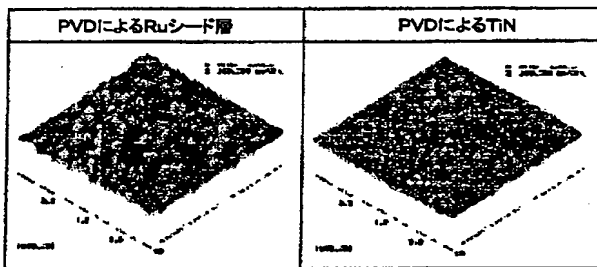
T = 343°C  
0.17 μm AR5:1



【図 14】

【図 15 B】

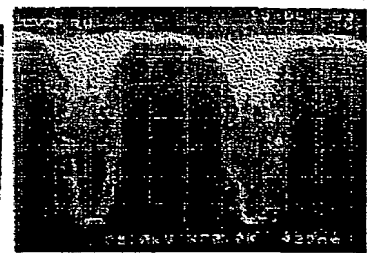
【図 15 C】



T = 320°C  
0.17 μm AR5:1



T = 320°C  
0.28 μm AR3:1

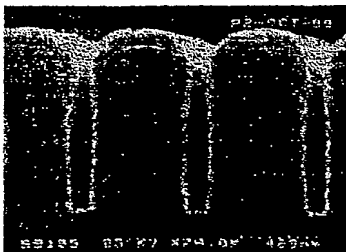


【図 16 A】

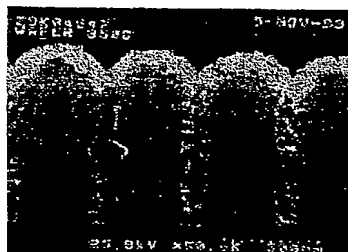
【図 16 B】

【図 17 A】

$\text{Ru}(\text{Cp})_2$ , T = 340°C  
0.17 μm AR5:1



$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ , T = 340°C  
0.17 μm AR5:1

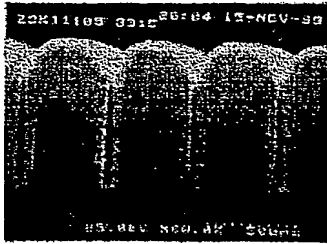


$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ , T = 340°C, シードが無い場合  
0.13 μm AR8:1



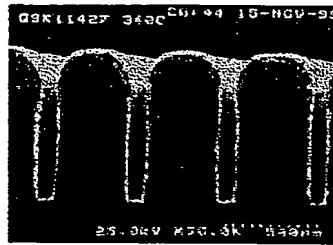
【図17B】

$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ,  $T=330^\circ\text{C}$ , PVDによるRuシードが有る場合  
0.18 $\mu\text{m}$  AR6:1



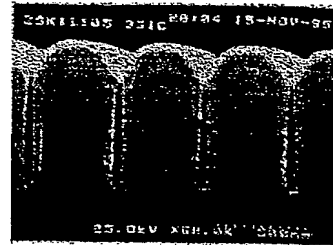
【図18A】

$\text{Ru}(\text{Cp})_2$ ,  $T=343^\circ\text{C}$   
0.15 $\mu\text{m}$  AR6:1

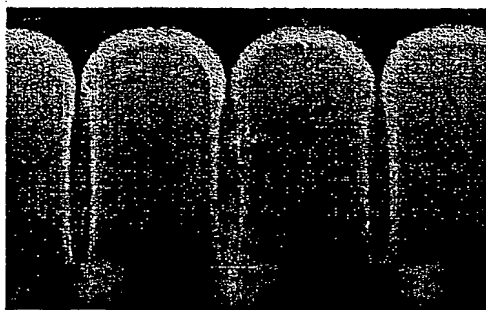


【図18B】

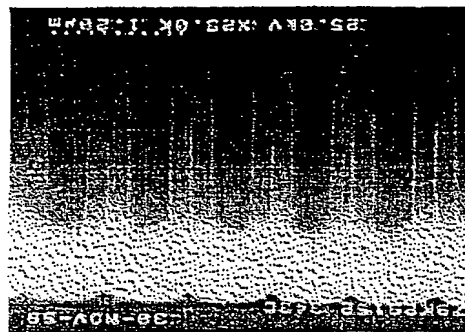
$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ,  $T=330^\circ\text{C}$   
0.15 $\mu\text{m}$  AR6:1



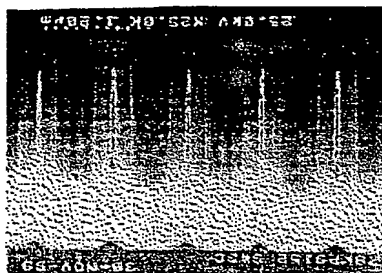
【図19】



【図20A】



【図20B】



【図21A】



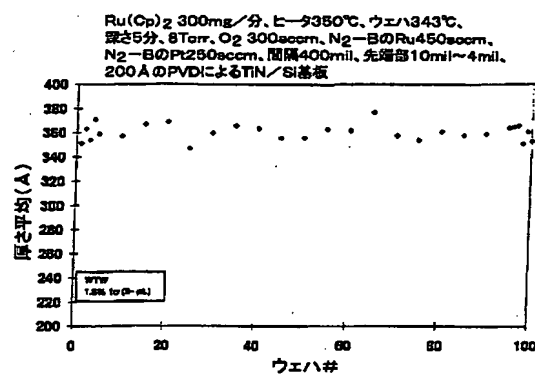
【図21B】



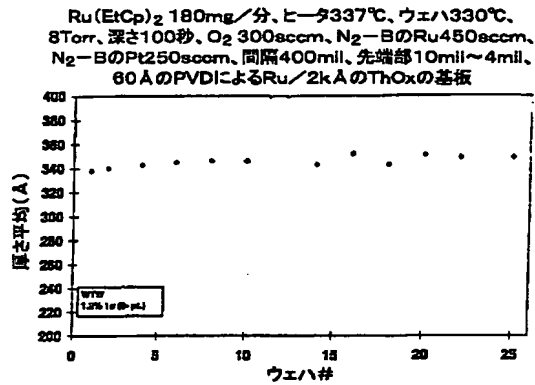
【図21C】



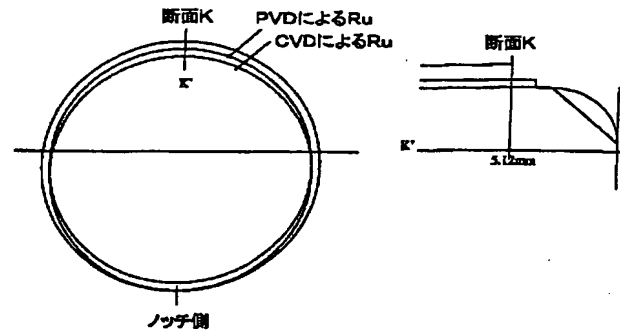
【図22A】



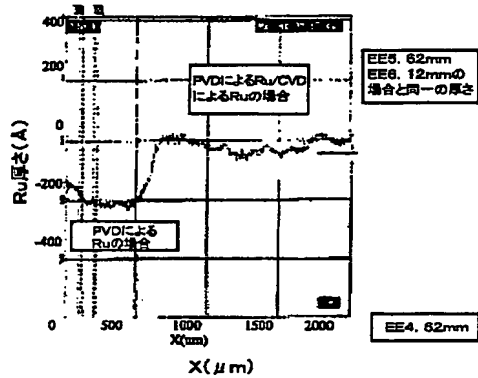
【図 2 2 B】



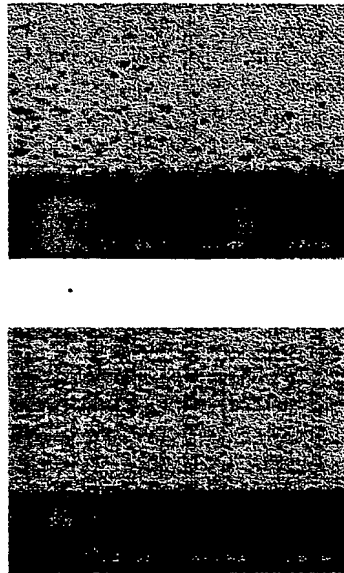
【図 2 3 A】



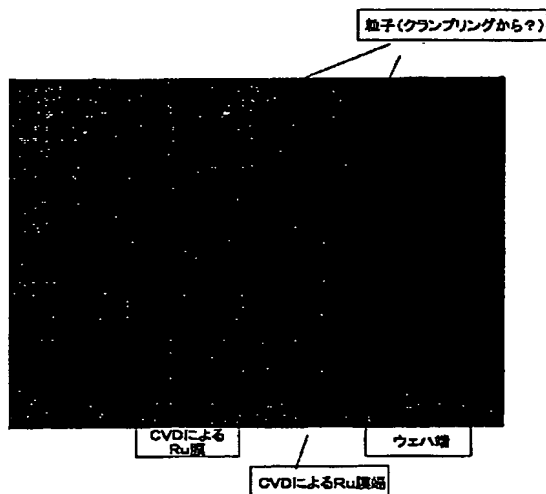
【図 2 3 B】



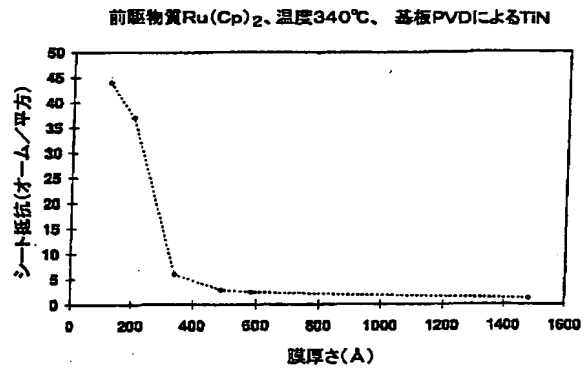
【図 2 3 C】



【図 2 3 D】



【図 2 4】



## フロントページの続き

(72)発明者 クリストファー ビー. ウェイド  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
ロス ガトス, カールトン アヴェニュー  
ー 120 ナンバー48

(72)発明者 イレーヌ パオ  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
ロス アルトス ヒルズ, プリオネス  
コート 27636

(72)発明者 ヤシン ワン  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
フリーモント, ジョイス アヴェニュー  
41569

(72)発明者 ジュン ツァオ  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,  
クバティノ, リッジ クリーク コート  
11764

Fターム(参考) 4K030 AA11 BA01 CA05 CA12 FA10  
LA15

4M104 BB04 BB06 BB25 BB30 BB36  
DD45 FF13 GG16